

SECTION 12. Geology. Anthropology. Archeology.

RESEARCH OF PHYSICAL PROCESSES AND CHEMICAL REACTIONS OF COMPOSITION MICA - GLASS OF THE NEW CHEMICAL COMPOSITION

Abstract: About fifty years domestic composite material was issued on the basis of the aluminoborosilikatny glass incorporating fluorine connections which are harmful, polluting the atmosphere in the course of cooking and considerably worsening working conditions.

Data on possibility of use of the industrial wastes of glass production possessing high temperature of a softening and on the prime cost and ecological characteristics being an economic component are provided in work.

The mechanism of interphases interaction in system glass-mica, despite exclusive importance, is considered obscure.

Key words: Mica, glass, aluminosilicates, industrial wastes, fluorine connections.

Language: Russian

Citation: Fedorova SV (2015) RESEARCH OF PHYSICAL PROCESSES AND CHEMICAL REACTIONS OF COMPOSITION MICA - GLASS OF THE NEW CHEMICAL COMPOSITION. ISJ Theoretical & Applied Science 04 (24): 108-112.

Soi: [http://s-o-i.org/1.1/TAS*04\(24\)17](http://s-o-i.org/1.1/TAS*04(24)17) **Doi:**  <http://dx.doi.org/10.15863/TAS.2015.04.24.17>

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ КОМПОЗИЦИИ СЛЮДА - СТЕКЛО НОВОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Аннотация: Около пятидесяти лет отечественный композиционный материал выпускался на основе алюмоборосиликатного стекла, имеющего в своем составе фтористые соединения, которые являются вредными, загрязняющими атмосферу в процессе варки и значительно ухудшающими условия труда.

В работе приводятся данные о возможности использования промышленных отходов стекольного производства, обладающих высокой температурой размягчения и по своей себестоимости и экологическим характеристикам являющихся экономически выгодным компонентом.

Механизм межфазового взаимодействия в системе стекло-сланца, несмотря на исключительную важность, считается невыясненным.

Ключевые слова: Сланца, стекло, алюмосиликаты, промышленные отходы, фтористые соединения.

Исследование физико-химических процессов, происходящих при постоянном нагреве композиции мусковит-стекло нового химического состава.

Термические превращения слюды, стеклообразующей с добавками и их смесей происходит при повышении температуры. Анализ чистой слюды показал, что потери ее массы при нагреве обусловлены, главным образом, процессом дегидроксиляции, в котором по кривым ТГ и ДТГ можно выделить три этапа.

1. Выход адсорбированной воды с

максимумом 120°C.

2. Выделение межслоевой молекулярной воды с максимумами 300°C и 500°C.

3. Дегидроксиляция - максимум - 900°C. У мусковита третий этап потери массы протекает в интервале 700-1000°C с максимумом 900°C. При температурах 850-1000°C на кривой ДТА наблюдается эндоэффект с максимумом 890°C без изменения массы, отвечающей распаду решетки мусковита [2, с. 49]. Термические превращения на кривых нагревания в стекле N указывают на термическое разрушение стекла с выделением

газообразных продуктов. По всей вероятности, идут два процесса - дегидратации и декарбонизации. Этим процессам соответствует этап нагрева в интервале от 20°C до 450°C с максимумом в точке, равной 150°C, который фиксируется на кривой ДТГ. Далее прослеживается стадия, связанная с конгруэнтным плавлением стекла, то есть образованием жидкой фазы. Этой стадии соответствует интервал от 450°C до 1000°C с максимальным значением в точке, равной 900°C. Общая потеря массы при термическом превращении стекла составляет 10,6 %, причем при дегидроксиляции и декарбонизации теряется всего лишь 0,6 %. Анализ композиции показал, что в процессе нагрева на кривой ДТГ фиксируется несколько термических этапов. Первый этап представлен асимметричной кривой с максимумом 150°C. Интервалу соответствуют значения температур от 20°C до 200°C, также обнаруживается еще 4 этапа: 200-300°C с максимумом 250°C; 300-370°C с максимумом 350°C; 370-500°C с максимальным значением температуры, равным 400°C и самый большой асимметричный интервал 500-1000°C, с максимумом 850°C. В этапах от 20 до 500°C происходит выделение газообразных продуктов из слюды и стекла, а именно, идут процессы дегидратации, декарбонизации и дегидроксиляции - выделение конституционной воды. Далее идет взаимодействие между стеклом и минералом.

Происходит процесс полиморфного превращения энантиотропного характера, при взаимодействии слюды со стеклом идет инконгруэнтное плавление, плавление с образованием жидкой фазы и новой твердой фазы, которое протекает в интервале от 500°C до 1000°C с максимумом 850°C. Общая потеря массы составляет 18%, причем большая ее часть приходится на последний этап. На кривой ДТА фиксируются два эндозффекта: первый 20-650°C с максимумом 600°C и второй 650-1000°C с максимумом 900°C. Эндозффект с максимумом 600°C соответствует смачиванию слюды стеклом. Второй эндозффект является эфффектом образования аморфно-кристаллической фазы. Основываясь на полученных результатах по применению физико-химических процессов, происходящих при нагреве композиции слюда мусковит - стекло нового химического состава, принимаем к использованию данную термостойкую композицию для изготовления электронагревателей.

Процесс изготовления состоит из следующих этапов: приготовление прессованного порошка, брикетирование, нагрев, горячее прессование, отжиг.

Прессованный порошок состоит из смеси молотой слюды с порошком стекла, взятым в соотношении 60 % слюды и 40 % стекла. Смешивание стекла со слюдой осуществляется в стержневой мельнице в течение часа, смесь увлажняется 10 % H₂O и еще смешивается 40-45 минут, после чего смесь просеивают через сито с ячейкой 2x2 мм, затем смесь поступает на дозировку. Дозированная, в зависимости от размера и толщины пластины, масса подвергается брикетированию, то есть предварительной холодной прессовке под давлением 300 - 350 кг/см. Таким образом, получают брикеты, которые далее должны быть нагреты до температуры размягчения стекла для сплавления его со слюдой. Для этого полученный холодный брикет укладывают на специальный рельефный противень, предварительно припудренный молотой слюдой, и он поступает в верхний туннель электропечи на просушку и прогрев. Загрузка брикетами верхнего туннеля производится строго по времени. Передвижение брикетов происходит при отключении печи специальным движком. Всего в туннеле находится 15 брикетов. Когда первые брикеты окажутся на выходе первого туннеля, они последовательно переставляются вместе с противнями в средний туннель для дальнейшего нагрева.

Рентгенофазовый анализ микалексовой композиции с новым связующим.

Исследуемыми материалами являются:

- а) мелкокристаллическая слюда мусковит,
- б) слюда в смеси со стеклом N в порошке, с соотношением компонентов – 40 % стекла и 60 % слюды,
- в) шлифы продольного и перпендикулярного срезов спеченной композиции.

Были сняты дифрактограммы чистой слюды мусковит и шлифы продольного и перпендикулярного срезов микалекса на основе стекла 203. В качестве компонента, закрепляющего в кювете исследуемые материалы, использовалась борная кислота. Результаты рентгенофазового анализа представлены в графиках и таблицах (BURASL, BURASLN, BPM, BURAN, BURAM). Анализ фазового состава спеченных образцов, исследованных в продольной и перпендикулярной плоскостях, показали, что во время спекания слюды со стеклом образуются фазы силикатной группы. В спеченной и отпрессованной стекло - слюдяной композиции обнаружены два политапа мусковита 2М и 3Т. В перпендикулярном срезе спеченной композиции зарегистрированы: микроклин K[AlSi₃O₈] и дистен Al₂O₃ [SiO₂]; в продольном

срезе обнаружены также микроклин и дистен, кроме того, силлиманит $Al_2O_3[SiO_2]$; и муллит Al_4SiO_8 ; Интенсивности пиков новообразованных фаз продольного и перпендикулярного среза шлифов, неодинаковы. Полученные результаты являются экспериментальным доказательством того, что при формировании композиции на межфазовой границе слюда-стекло образуются все четыре вышеназванных силиката. Образование новых фаз связано с особенностью структуры слюды. Разновидности полиптипии мусковита отличаются межслоевым катионом и заселением элементами тетраэдрических и октаэдрических сеток. Преобладающая ориентировка порошка при подготовке образца к съемке приводит к существенному усилению интенсивности базальных рефлексов. Слюдяные частицы устанавливаются при прессовании преимущественно плоскостью спайности в отражающее положение, и вероятность отражения отражения положение и вероятность отражения кристаллографической плоскости общего положения значительно уменьшается, следовательно, уменьшается интенсивность рефлексов общего положения.

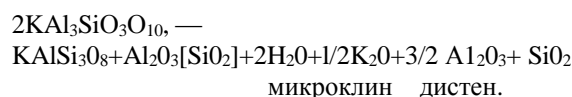
Процесс взаимодействия слюды и стекла можно представить следующим образом: после плавления жидкой фазы - стекла происходит сближение и перераспределение зерен слюды. Между двумя, близко расположенными зернами спекаемого вещества, появляется прослойка смачивающей жидкости стекла, приобретающая форму линзы с вогнутым мениском на границе с воздушной средой. Силы поверхностного натяжения вызывают избыточное давление, направленное в сторону центра кривизны мениска. Это давление перемещает жидкость из зоны контакта, за счет чего происходит сближение твердых зерен, сопровождающееся более плотной упаковкой частиц и заполнением пор стеклом. Одновременно протекает процесс растворения твердой фазы слюды в жидком стекле и, по мере ее насыщения, кристаллизация из нее новой фазы. В первую очередь растворение идет в местах контакта, в результате чего происходит дальнейшее сближение кристаллов. Мелкие кристаллы могут полностью раствориться, однако, более крупные растут — идет процесс перекристаллизации через расплав.

Заканчивается процесс образования композита рекристаллизации раствора слюды в стекле и прекращением уплотнения. Формируется жесткий каркас. На процесс образования новых фаз оказывает влияние давление, которое в эксперименте достигает 300 кг/см, и температура около 750°C. Приложение давления к нагретому мелкодисперсному стекло-слюдяному брикету приводит к пластической деформации

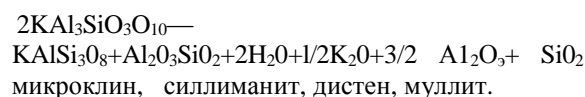
кристаллов слюды и всей композиции. При этом происходит взаимное перераспределение зерен, увеличение количества контактов, заполнение пустот, в результате чего значительно возрастает плотность спеченного материала.

Образование новых фаз можно представить в виде уравнения реакции.

Образец микалекса вырезан перпендикулярно плоскости спайности микалекса



Образец микалекса вырезан вдоль спайности мусковита.



Область изоморфного замещения при зарождении новых фаз необходимо изучить с помощью инфракрасной спектроскопии.

ИК- спектроскопия композиции с новым связующим

Исследования показали, что в зависимости от условий технологического процесса, спектр мусковита со стеклом изменяется. В ИК-спектрах можно выделить группу очень интенсивных полос, находящихся в интервале частот 400-1200 $с^{-1}$. Эти полосы вызваны колебаниями атомов Si и O вдоль соединяющей их линии, т.е. колебаниями связи Si - O в тетраэдре SiO_4 . Все полосы поглощения, отвечающие силикатам, расположены в широком спектральном интервале, что объясняется сложностью строения и большим разнообразием атомных групп, в которые входят не только атомы Si и O, но и другие. На частоту колебаний связи Si - O сильно влияет природа окружающих ее атомов, в особенности атомов, связанных с кислородом. Спектр поглощения стекла N представлен очень широкими полосами поглощения, характерными для аморфных веществ [4, с.78; 5, с. 62] . В области частот 400-600 $см^{-1}$ асимметричная полоса соответствует деформационным колебаниям искаженных кремнекислородных тетраэдров, валентным колебаниям соответствуют полосы поглощения с частотой 1000 $см^{-1}$. Деформационные колебания группы O-B-O проявляются при частоте 740 $см^{-1}$, а валентные -1400 $см^{-1}$. Полоса поглощения с максимумом 3420 $см^{-1}$ относится к колебанию гидроксильных групп.

1. Вследствие того, что химические составы

слюды и стекла, используемые для производства микалекса, близки, отдельные их полосы в спектре механической микалексовой смеси совмещаются. В области частот 400-1100 см⁻¹, фиксированных с помощью спектральной призмы, КВг ИК-спектры механической микалексовой массы в исходном состоянии имеют два фиксированных максимума 480 и 535 см⁻¹ характерных для деформационных колебаний Si - O. В области 650-4000 см⁻¹ фиксированных спектральной призмой из NaCl, спектр имеет интенсивные линии с максимумами при 760 см⁻¹ [6,с.59], 850 см⁻¹ либрационные колебания OH - групп; широкая интенсивная полоса при частоте 1000 см⁻¹ характерна для колебаний Si-O и, слабо выраженная полоса поглощения, при 1400 см⁻¹ соответствует (O - В - O). Максимум при 1630 см⁻¹ указывает на деформационные колебания связи (Н-О-Н). Поглощение при частотах 3420 и 3620 см⁻¹ характерно для структурных OH - групп. Изучение ИК-спектра механической микалексовой массы до и после холодного прессования показало, что он представлен положением спектров стекла и слюды, никаких новых полос в спектре не прослеживается. Значительные изменения наблюдаются после термической обработки, а именно, в процессе спекания при температурах 700-750⁰С. Уменьшается интенсивность валентных колебаний OH - групп при частоте 3620 см⁻¹, что указывает на процесс дегидроксиляции в частицах слюды с образованием молекул воды. В мусковите часть Si замещается на Al в тетраэдрической позиции, в процессе нагревания происходит частичный разрыв связи (Si-O-Al^{IV}). Полоса поглощения с частотой максимума 760 см⁻¹ что связано с искажением тетраэдров, при этом резко усиливается полоса 720 см⁻¹ которая характерна для связи Al^{IV}-O. Можно предположить, что при нагревании, а затем и спекании образца при температуре 700-750⁰С в процессе дегидроксиляции соответствие между октаэдрическими и тетраэдрическими слоями нарушается. Описанные структурные изменения

происходят в кристаллах слюды, прогреваемых при температуре 1000 -1200⁰С [9, с.37]. Так как слюда, в механической микалексовой массе находится в тонкодисперсном состоянии, новая аморфно-кристаллическая связь может быть получена при более низких температурах. В процессе растворения слюды в стекле происходит взаимная диффузия элементов, идет перераспределение кислорода между кремнием, алюминием и щелочными металлами. Это явление возникновения и исчезновения полос в области 400-900 см⁻¹, можно объяснить началом распада структуры мусковита с образованием новых фаз микроклина, силлиманита, а также усиления интенсивности полосы 1400 см⁻¹, характерной для стеклообразного состояния. На основании экспериментальных данных, нами предложен метод контроля качества композиции на основе слюды и стекла [9, с.231,10, с. 77].

Методом термографии установлены температурные области выхода газообразных продуктов, таких, как удаление капиллярной воды, процессов дегидратации, декарбонизации и интервала инконгруэнтного плавления, соответствующего полиморфному превращению энантиотропного характера образования микалексовой массы на основе слюды и стекла нового химического состава.

С помощью рентгенофазового анализа в полученной композиции слюда-стекло зарегистрированы образования новых соединений:

калиевого шпата, силлиманита, муллита, дистена, также фиксируются два политипа мусковита 2M_i и 3T, что происходит за счет инконгруэнтного плавления.

ИК - спектроскопией обнаружена область изоморфного замещения Si - на Al в тетраэдрической позиции и зарегистрирована полоса с максимумом 720 см⁻¹, характерная для связи Al - O, именно в области с данным максимумом происходит зарождение новых кристаллических фаз между аморфным и кристаллическим телами.

References:

1. Ivanova VP, Kasatov EK, Krasavina TN, Rozanov EL (1974) Termicheskiy analiz mineralov i gornyh porod. -L.: Nedra, pp.69-71.
2. Azarov L, Burger M (1961) Metod poroshka v rentgenografii. - Moscow: IL, 1961. pp.363.
3. Hejker DM, Bevin LM (1963) Rentgenovskaja difraktometrija. -Moscow: Fizmat., - pp.380.
4. Pljusina II (1967) Infrazrasnye spektry silikatov. -Moscow: Izd-vo Moskovskogo universiteta, 1967.- pp.188.

Impact Factor ISRA (India) = 1.344
Impact Factor ISI (Dubai, UAE) = 0.829
based on International Citation Report (ICR)
Impact Factor GIF (Australia) = 0.356

Impact Factor JIF = 1.500
Impact Factor SIS (USA) = 0.912
Impact Factor PIIH (Russia) = 0.179
Impact Factor ESJI (KZ) = 1.042

5. Zisman AD (1974) Adgezija zhidkosti i smachivaniya.- Moscow : Himija, 1974. S.413.
6. Sobolev V (1949) Vvedenie v mineralogiju silikatov.- L. izdatel'stvo L'vovskogo gosudarstvennogo universiteta, 1949,- pp.329.
7. Strubigan V, Roj R (1964) Fizika mineralov.- Moscow, 1964.- 241 p.
8. Tarasovich J, Sivanov EV (1972) Infrakrasnye spektry sljud // Ukr.him.zhurn. -1972.-№38. VYP.2. -pp.1112-1120.
9. Azarov L, Burger M (1961) Metod poroshka v rentgenografii. - Moscow: IL, 1961. pp.363.
10. Hejker DM, Bevin LM, Razumov KA (1982) Proektirovanie obogatitel'nyh fabrik.-L. Nedra, 1982. - pp.517.

