

УДК 666.193

ВЛИЯНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ

Канд. техн. наук Ю. Г. ПАВЛЮКЕВИЧ¹ (e-mail: pavliukevitch.yura@yandex.ru), канд. техн. наук Л. Ф. ПАПКО¹, С. П. ХЛЫСТОВ², Е. А. СОЛДЖУНЕР²

¹УО «Белорусский государственный технологический университет» (Беларусь, г. Минск)

²ООО «Этипродактс» (Россия, г. Москва)

Исследованы технологические свойства базальтовых расплавов и стекол, полученных на основе композиций базальт–колеманит. Установлена возможность снижения температуры выработки непрерывного волокна при использовании борсодержащих композиций, что обусловлено снижением вязкости, температуры ликвидуса и кристаллизационной способности расплава

Ключевые слова: базальт, колеманит, базальтовый расплав, кристаллизационная способность, вязкость, непрерывное волокно

Перспективность непрерывного базальтового волокна как материала с высоким уровнем физико-химических характеристик обуславливает необходимость совершенствования технологии его производства.

Реологические свойства и повышенная кристаллизационная способность базальтовых расплавов определяют высокие температуры выработки волокна. Нестабильность химического состава базальтов и соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} в расплаве обуславливают неустойчивость процесса формирования волокна. Влияние данных факторов на процесс формирования связано с изменением реологических свойств и теплопрозрачности расплава.

В результате исследования горных пород ряда месторождений выработаны определенные критерии их пригодности для производства непрерывного волокна по показателям технологических свойств [1 – 3].

Технологические параметры формирования непрерывного волокна из расплава фильерным способом определяются температурной зависимостью вязкости, верхней температурой кристаллизации (температурой ликвидуса) и скоростью роста кристаллов, а также поверхностным натяжением расплава. Важными технологическими параметрами производства базальтовых волокон являются также начальная и конечная температуры плавления сырья, которые косвенно характеризуют энергозатраты на получение расплава.

Для улучшения технологических свойств базальтовых расплавов нами предлагается использо-

вание сырьевых композиций базальт–колеманит. Композиции базальт–колеманит включают 5 – 20 частей по массе колеманита, с которым вводится 2 – 8 % (по массе) B_2O_3 .

Химический состав усредненных проб андезитобазальта Подгорнянского месторождения (Украина), используемого в настоящем исследовании, включает, массовое содержание, %: 54,03 SiO_2 ; 18,21 Al_2O_3 ; 9,96 ($FeO + Fe_2O_3$); 7,94 CaO ; 3,63 MgO ; 2,51 Na_2O ; 2,03 K_2O ; 1,12 TiO_2 ; 0,17 P_2O_5 ; 0,16 MnO ; примесные компоненты: ZnO , SrO , BaO , SO_3 , Co_3O_4 , Rb_2O , ZrO_2 , Cl^- – от 0,003 до 0,09 %. Химический анализ порошкообразных усредненных образцов базальтов проводился на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios (PANalytical).

В качестве модифицирующего компонента использовали молотый колеманит, поставляемый фирмой ETIMADEN (Турция). Химический состав колеманита включает, массовое содержание, %: 39,90 B_2O_3 ; 26,92 CaO ; 5,28 SiO_2 ; 2,79 MgO ; 1,32 SrO ; 0,15 Al_2O_3 ; 0,05 Fe_2O_3 ; 0,11 R_2O ; 0,20 SO_3 ; 23,28 п.п.

Плавление базальтов и композиций на их основе для получения образцов стекол проводили в газовой пламенной печи при максимальной температуре 1480 °С и скорости подъема температуры 250 °С/ч с выдержкой в течение 2 ч. Для получения базальтовых расплавов использовали зерна размером до 1 мм, полученные при измельчении щебня на щековой дробилке BB 50 Retsch GmbH.

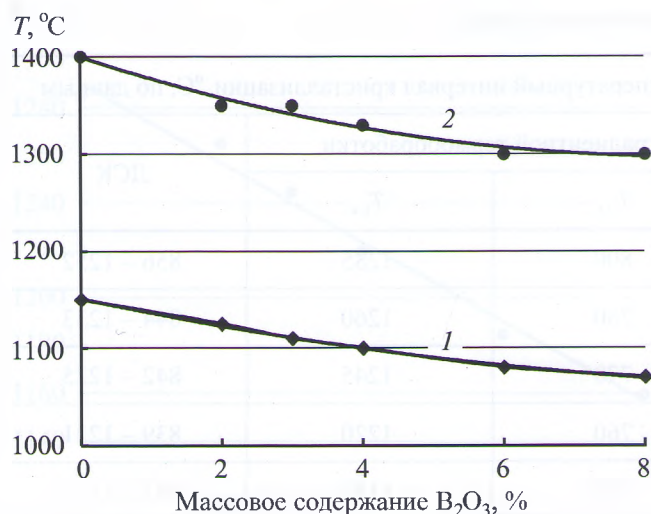


Рис. 1. Зависимость температуры начала (1) и полного плавления (2) композиций базальт–колеманит от содержания оксида бора

Определение температурного интервала плавления сырьевых композиций проводили по результатам термической обработки в градиентной электропечи SP30/13 в интервале температур 800 – 1350 °C с выдержкой при максимальной температуре 1 ч, а также в газовой пламенной печи при температуре 1400 °C. Температура начала плавления определена как температура, при которой происходит остеклование образцов и их прилипание к подложке. При конечной температуре плавления, которая зависит от состава композиций, в расплаве отсутствуют нерасплавившиеся зерна породы, поверхность образца и скол гладкие, блестящие.

Добавки колеманита обуславливают существенное снижение температуры плавления базальтов (рис. 1). Если продукт термической обработки исходного базальта при 1300 °C представляет собой остеклованную массу с большим объемом нерасплавившихся зерен породы, то при введении 4 % (по массе) B_2O_3 расплав при этой температуре содержит единичные кристаллические включения. Композиции с массовым содержанием 6 и 8 % B_2O_3 обеспечивают получение однородного расплава в температурном интервале 1250 – 1300 °C.

По данным рентгенофазового анализа, минеральный состав базальтов представлен плагиоклазами – твердыми растворами на основе анортита $CaAl_2Si_2O_8$ и альбита $NaAlSi_3O_8$, а также пироксенами – твердыми растворами на основе диопсида $CaMgSi_2O_6$, которые в результате изовалентного и гетеровалентного замещения включают ряд элементов. Железосодержащая фаза представлена магнетитом Fe_3O_4 . В отдельных пробах имеются включения тугоплавких минералов кварца SiO_2 и

оливина $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ – магнезиально-железистого силиката.

Введение в состав композиций колеманита, включающего B_2O_3 и CaO , обуславливает существенное снижение температуры начала плавления и полного плавления кристаллических фаз. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), проводимой с использованием измерительного блока DSC 404 F3 Pegasus, плавление колеманита происходит в температурном интервале 950 – 1075 °C. Появление жидкой фазы с низкой вязкостью при плавлении продуктов термической обработки колеманита, представленных борным ангидридом и аморфным веществом, интенсифицирует растворение кристаллов минеральной части базальта. Газообразные продукты дегидратации колеманита $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ и разложения примесных карбонатов выделяются в температурном интервале 300 – 850 °C.

Таким образом, введение колеманита в состав композиций обуславливает существенное снижение температур начала и полного плавления (до 100 °C), что в свою очередь приводит к снижению энергозатрат на процесс плавления.

Кристаллизационную способность базальтовых стекол определяли комплексным методом по результатам градиентной кристаллизации и данным дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 20 – 1400 °C при скорости нагрева 10 °C/мин.

Термический анализ фиксирует ряд экзотермических эффектов, связанных с кристаллизацией базальтового стекла (рис. 2). Процесс кристаллизации наиболее активно протекает при температурах 800 – 1000 °C. С ростом содержания B_2O_3 в составе базальтовых стекол сужается температурный интервал кристаллизации, снижается температура плавления выделившихся кристаллических фаз. Уменьшение интенсивности максимумов экзоэффектов на кривых ДСК свидетельствует о снижении склонности к кристаллизации.

Традиционным методом оценки кристаллизационной способности стекол является метод градиентной термообработки. Градиентную кристаллизацию проводили в электропечи в интервале температур 600 – 1300 °C с выдержкой в течение 1 ч при скорости нагрева и охлаждения 10 °C/мин. В результате термической обработки образцов стекол выявлена поверхностная (кристаллическая пленка и кристаллическая корка) и объемная кристаллизация. Введение оксида бора в состав базальтовых стекол приводит к снижению температуры начала кристаллизации $T_{н.к}$ и в большей мере – верхней температуры кристаллизации $T_{в.к}$ (табл. 1).

Таблица 1. Результаты оценки кристаллизационной способности стекол

| Массовое содержание | | Температура стеклования, °С | Температурный интервал кристаллизации, °С, по данным | | |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--|------------------|------------|
| колеманита, части | B ₂ O ₃ , % | | градиентной термообработки | | ДСК |
| | | | T _{н.к} | T _{в.к} | |
| – | – | 654,9 | 800 | 1285 | 856 – 1252 |
| 5 | 2 | 635,0 | 780 | 1260 | 844 – 1233 |
| 7,5 | 3 | 627,9 | 770 | 1245 | 842 – 1225 |
| 10 | 4 | 625,3 | 760 | 1220 | 839 – 1211 |
| 15 | 6 | 623,8 | 750 | 1185 | 832 – 1177 |
| 20 | 8 | 622,7 | 750 | 1160 | 817 – 1155 |

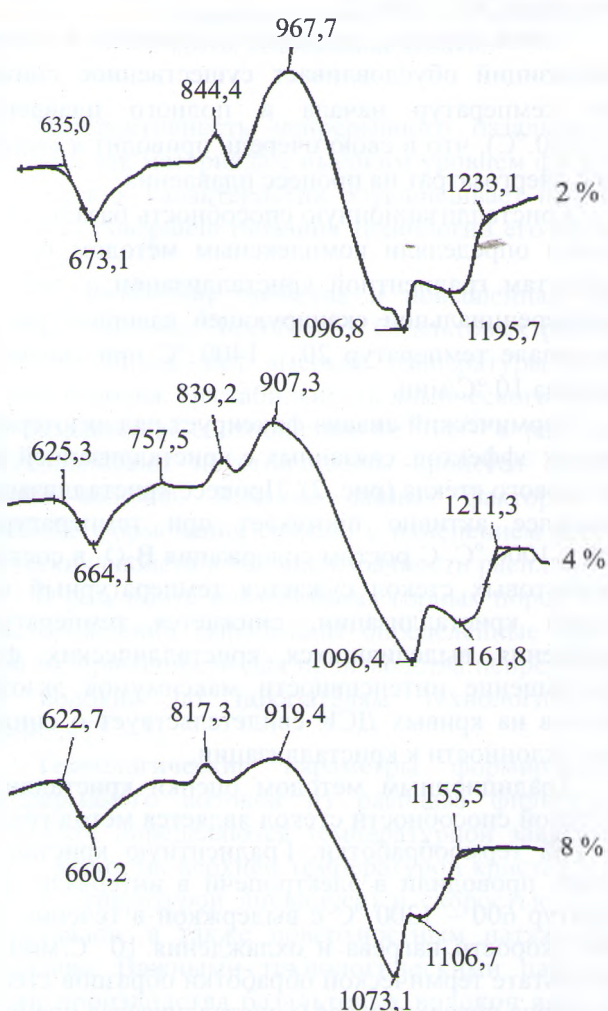


Рис. 2. Термограммы базальтовых стекол с массовым содержанием B₂O₃: 2, 4 и 8 % (указаны на кривых) численные значения температуры термических эффектов, °С, приведены на кривых

Стекло на основе базальта Подгорнянского месторождения имеет достаточно высокую верхнюю температуру кристаллизации 1285 °С. Особенностью кристаллизации базальтового стекла является то, что в зоне высоких температур проявляется кристаллизация на границе раздела стекло – воздух и стекло – огнеупорный материал. Объемная кристаллизация возникает при температурах менее 1220 °С.

Верхняя температура кристаллизации борсодержащих стекол существенно снижается с ростом содержания B₂O₃ в их составе (рис. 3).

Верхняя температура кристаллизации базальтовых стекол снижается от 1285 до 1170 °С, при этом сужается температурный интервал объемной кристаллизации. Данные градиентной термообработки и ДСК по влиянию состава композиций на показатели кристаллизационной способности хорошо согласуются.

Таким образом, введение в состав базальтовых стекол оксида бора позволяет существенно снизить температуру ликвидуса и скорость роста кристаллов. Как показали проведенные нами исследования, введение в состав композиций с базальтом таких материалов, как мел и доломит, приводит к повышению кристаллизационной способности. Для стекол на основе базальта Подгорнянского месторождения при введении с данными материалами CaO либо CaO + MgO в количестве 5 % по массе температура начала объемной кристаллизации повышается от 1220 до 1260 °С, а верхняя температура кристаллизации превышает 1300 °С.

Верхняя температура кристаллизации ограничивает температурный интервал формирования волокна и является отправной точкой для определе-

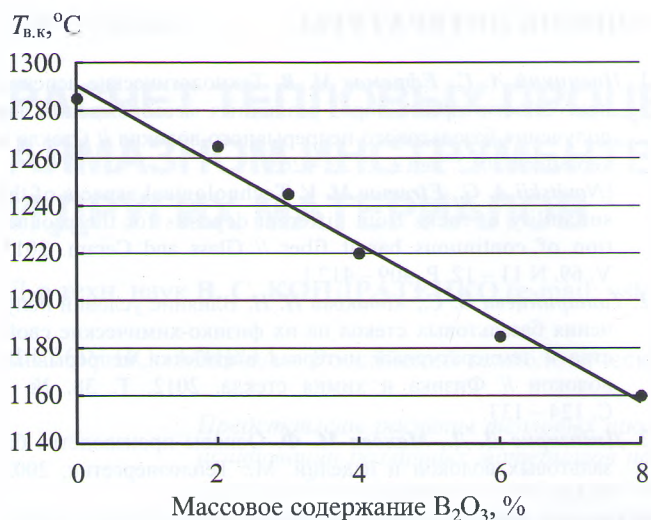


Рис. 3. Зависимость верхней температуры кристаллизации $T_{в.к.}$ базальтовых стекол от массового содержания оксида бора

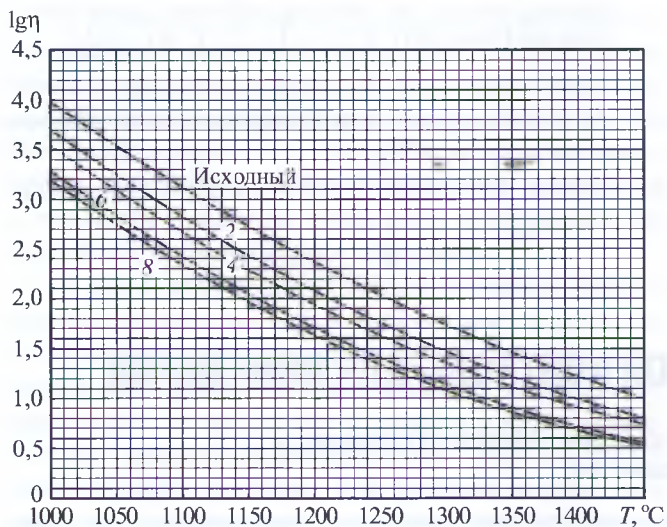


Рис. 4. Температурная зависимость вязкости $lg \eta$ базальтовых расплавов

цифры на кривых соответствуют массовому содержанию B_2O_3

ния данного интервала. Для оценки пригодности расплавов для формования непрерывного волокна, а также определения температурного интервала формования проведено определение температурной зависимости вязкости в интервале значений $3 - 10^4$ Па·с (рис. 4).

Высокотемпературную вязкость базальтовых расплавов определяли на вискозиметре RSV-1600 фирмы Orton методом сопротивления вращающегося платинового штока расплаву в режиме охлаждения со скоростью 2 °C/мин.

Введение в состав сырьевой смеси колеманита в количестве $5 - 20$ частей по массе и соответственно плавня B_2O_3 обуславливает выраженное снижение энергии активации вязкого течения, при этом влияние оксида бора на вязкость базальтовых расплавов носит нелинейный характер.

Так, при введении в состав базальтовых стекол B_2O_3 в количестве $2 - 4$ % (по массе) показатели высокотемпературной вязкости существенно снижаются, в частности, при температуре 1450 °C происходит уменьшение вязкости от 9 Па·с для расплава исходного базальта до $5,6$ Па·с для расплава с массовым содержанием 4 % оксида бора. При температуре 1350 °C показатели вязкости снижаются практически в 2 раза – от 29 до $13,3$ Па·с. Повышение массового содержания оксида бора от 4 до 8 % обуславливает менее выраженное снижение показателей высокотемпературной вязкости базальтовых расплавов. С ростом содержания оксида бора уменьшается также градиент вязкости.

По вязкости расплавы горных пород делятся на четыре группы, при этом для получения непрерывного волокна пригодны расплавы со следующими характеристиками: вязкость при температуре 1450 °C составляет $3 - 15$ Па·с, при температуре 1300 °C она равна $10 - 100$ Па·с [4].

По данным критериям расплавы базальта и композиций с массовым содержанием $2 - 8$ % B_2O_3 относятся к вязким и средневязким расплавам, которые по вязкостным характеристикам пригодны для получения непрерывного волокна.

Снижение показателей вязкости борсодержащих расплавов в сочетании с пониженной кристаллизационной способностью позволяет не только уменьшить температуру, но и расширить интервал выработки. Согласно работе [5] базальтовое стекло с широким интервалом выработки обеспечивает более устойчивый процесс выработки, не требует столь тщательного регулирования температуры. Для стабильности технологического процесса формования непрерывного волокна необходимо, чтобы температурный интервал выработки составлял примерно 100 К.

По результатам проведенных испытаний сырьевых композиций базальт–колеманит и стекол на их основе установлены следующие преимущества использования колеманита в производстве непрерывного базальтового волокна.

Введение колеманита в состав сырьевых композиций обуславливает снижение температуры их плавления на 50 – 100 °С: при температуре плавления исходного базальта 1400 °С температура получения однородного расплава на основе композиций, включающих B_2O_3 с массовым содержанием 2 – 8 %, составляет 1300 – 1350 °С. Как следствие, могут быть снижены затраты энергии на процесс плавления.

Преимуществом колеманита как модифицирующего компонента сырьевой композиции является комплексное влияние оксидов B_2O_3 и CaO . Данные компоненты обеспечивают снижение вязкости расплава, в то же время введение B_2O_3 обеспечивает уменьшение кристаллизационной способности – верхней температуры кристаллизации и скорости роста кристаллов. Такое комплексное воздействие позволяет существенно снизить температуру выработки волокна и, как следствие, уменьшить энергозатраты и увеличить срок службы фильерных питателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Новицкий А. Г., Ефремов М. В.** Технологические аспекты пригодности горных пород различных месторождений для получения базальтового непрерывного волокна // Стекло и керамика. 2012. № 12. С. 22 – 26.
[Novitskii A. G., Efremov M. V. Technological aspects of the suitability of rocks from different deposits for the production of continuous basalt fiber // Glass and Ceram. 2013. V. 69. N 11 – 12. P. 409 – 412.]
2. **Татаринцева О. С., Ходакова Н. Н.** Влияние условий получения базальтовых стекол на их физико-химические свойства и температурный интервал выработки непрерывных волокон // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 1. С. 124 – 133.
3. **Джигирис Д. Д., Махова М. Ф.** Основы производства базальтовых волокон и изделий. М.: Теплоэнергетик, 2002. 412 с.
4. Базальто-волокнистые композиционные материалы и конструкции: сб. науч. тр. / под ред. Я.С. Подотригача. Киев: Наук. думка, 1980. С. 44 – 49.
5. **Новицкий А. Г., Ефремов М. В.** Некоторые аспекты технологического процесса получения базальтового непрерывного волокна // Стекло и керамика. 2010. № 11. С. 30 – 34.
[Novitskii A. G., Efremov M. V. Some aspects of the manufacturing process for obtaining continuous basalt fiber // Glass and Ceram. 2011. V. 67. N 11 – 12. P. 361 – 365.]



Спектр

Издательский дом

Вавилов В.П.

ТЕПЛОВИДЕНИЕ И ТЕПЛОВЫЙ КОНТРОЛЬ ДЛЯ ИНЖЕНЕРОВ



ISBN 978-5-4442-0131-2. Формат - 60x88 1/8, 72 страницы.

Год издания - 2017, издание 1-е.

В брошюре основы теории теплового излучения и физика тепловидения приведены в объеме, достаточном для последующего практического использования теплового неразрушающего контроля и тепловизионной технической диагностики на практике. Описаны новейшие модели российских и зарубежных инфракрасных тепловизоров, а также приемы работы с тепловизорами при контроле реальных физических объектов. Кратко рассмотрены основные области применения тепловидения и теплового контроля.

Для специалистов промышленности, студентов и аспирантов соответствующих специальностей, слушателей курсов по аттестации в области неразрушающего контроля, а также всех, кто интересуется современным тепловидением.

390 руб.

www.idspektr.ru

119048, г. Москва, ул. Усачева, д. 35, стр. 1. 000 «Издательский дом «Спектр»
Телефон отдела реализации: (495) 514-26-34. Дополнительный телефон офиса: (926) 615 17 16.
E-mail: zakaz@idspektr.ru. Http://www.idspektr.ru