

По результатам исследования определены оптимальные составы фосфатирующих композиций и условия проведения процесса. Наилучшие характеристики фосфатной пленки получены при использовании составов с содержанием цинка 5,25...5,50 % при времени фосфатирования 4 часа и комнатной температуре.

Предлагаемые составы показали удовлетворительную эффективность по защитным свойствам, которые не уступали известным промышленным аналогам (фосконцентрат ФАЦ-3).

ЛИТЕРАТУРА

1 Мачевская, Р.А. Подготовка поверхности металлов под окраску / Р.А. Мачевская, О.С. Мочалова. - М.: Химия, 1971.

2 Справочник по лакокрасочным покрытиям в машиностроении / под ред. М.М. Гольдберга. - М.: Машиностроение, 1964.

3 Хаин, И.И. Теория и практика фосфатирования металлов. - М.: Химия, 1973.

УДК 666.122.4

Ю.Г. Павлюкевич, доц., канд. техн. наук
И.А. Левицкий, проф., д-р. техн. наук
(БГТУ, г.Минск)

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КОЛЕМАНИТА В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛЯННОГО ВОЛОКНА

При варке боросиликатных стекол улетучивание оксида бора, вводимого в состав шихты борной кислотой, составляет не менее 15 %. Это часто приводит к нарушению химической однородности стекла, снижению качества продукции, загрязнению окружающей среды.

Использование при варке боросиликатного стекла колеманита — как альтернативного борной кислоте природного источника оксида бора, позволит отчасти решить указанные выше проблемы, поскольку летучесть борного ангидрида во многом зависит как от формы и способа введения оксида в состав шихты, а так и от степени связанности оксида в различные химические соединения на разных стадиях процессов силикато- и стеклообразования при синтезе стекол.

Исследование возможности использования колеманита при варке боросиликатного стекла проводилось на основе промышленного состава стекла типа Е, предназначенного для производства непре-

рывного стекловолокна по одностадийной технологии. В шихтовом составе стекла последовательно заменяли содержание H_3BO_3 на $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Борную кислоту в шихту вводили с поправкой на улетучивание оксида бора в количестве 15%.

Варка стекла осуществлялась при температуре $1500 \pm 10^\circ\text{C}$ в газопламенной лабораторной печи периодического действия. С целью изучения процессов силикато- и стеклообразования при температурах 500, 700, 900 и 1100°C в электрической печи проводилась дополнительно термическая обработка шихты с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 часа. Исследования проводились оптическим, рентгенографическими и термическими методами.

Дифференциально-термический анализ шихты состава №1 показал, что в интервалах температур $60\text{--}900^\circ\text{C}$ наблюдаются четыре эндотермических эффекта, сопровождающиеся потерей массы образца. Явно обозначенных экзотфектов, указывающих на протекание в шихте реакций силикатообразования, дериватограммой не обнаруживается. Вместе с тем, рентгенофазовый анализ шихты, термообработанной при температурах 700°C , 900°C и 1100°C , четко показывает, что подобные процессы протекают довольно активно.

Первые реакции в шихте с участием борной кислоты отмечены в интервале температур $60\text{--}215^\circ\text{C}$ и связаны с потерей H_3BO_3 химически связанной воды.

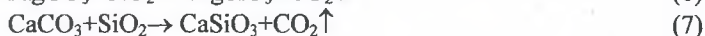


В указанной температурной области происходит частичное разложение молекулы ортоборной кислоты H_3BO_3 ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) с выделением воды и превращением в метаборную кислоту HBO_2 ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Выделяющаяся вода в виде гидроксила играет роль минерализатора и оказывает существенное влияние на ход всех дальнейших процессов стеклообразования. Она понижает температуру плавления, уменьшает вязкость жидкой фазы. При 158°C в результате образования эвтектики между H_3BO_3 и HBO_2 отмечается появление жидкой фазы, количество которой постепенно возрастает в течение дальнейшего нагревания за счет плавления H_3BO_3 , которые отмечаются при 170°C и HBO_2 – при 176°C , а также нескольких последовательно образующихся эвтектик в которых принимает участие B_2O_3 .

Под влиянием B_2O_3 , температура плавления которого составляет $450\text{--}470^\circ\text{C}$, происходит спекание шихты, протекают реакции силикатообразования.

Формирование боратов кальция, силикатов кальция и магния, начинается вместе с процессами декарбонизации. Кристаллическая

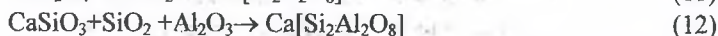
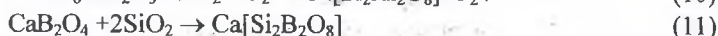
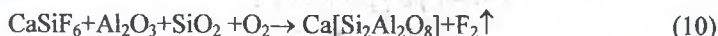
структура карбоната магния, входящего в состав доломита, согласно ДТА, разрушается при 620–750°C. Карбонат кальция разрушается в интервале температур 750–880°C. Декарбонизация CaCO_3 , входящего в состав доломита, происходит особенно активно при 780°C, мела – при 835°C.



На рентгенограмме шихты, термообработанной при 700°C, фиксируются силикаты кальция и магния CaSiO_3 и MgSiO_3 , отмечается присутствие кварца SiO_2 , корунда Al_2O_3 и карбоната кальция CaCO_3 . Обнаруживается кремнефтористый кальций CaSiF_6 . Последний может образовываться по реакции взаимодействия между оксидом кремния и фторидом кальция, присутствующим в шихте



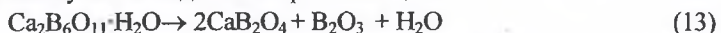
При температурах 900 и 1050°C из новообразований рентгенофазовым анализом обнаруживаются только анортит $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ и боросиликат кальция – данбурит $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{B}_2\text{O}_8]$. Относительная интенсивность дифракционных максимумов, косвенно указывающая на количество указанных фаз в шихте, показывает, что в первую очередь образуется боросиликат кальция. Его содержание в шихте максимально при 900°C. Наибольшее количество анортита отмечается при 1100°C.



Кремнезем и оксид алюминия при термообработке шихты до 700°C практически не взаимодействуют с борным ангидридом и не растворяются боратном стекле. Активность SiO_2 и Al_2O_3 при взаимодействии с боратами, растворимость в жидкой фазе резко возрастает, начиная с температуры 800°C. Благоприятное воздействие на этот процесс могут оказывать эвтектические расплавы, которые образуются в интервале 700–1100 °C между метаборатом кальция и силикатами кальция, анортитом $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ и данбуритом $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{B}_2\text{O}_8]$. Именно образование соединений между оксидами кальция, бора, кремния и алюминия способствует более активному растворению тугоплавких компонентов системы (оксиды SiO_2 и Al_2O_3) в расплаве и

постепенному превращению гетерогенного вещества в гомогенный расплав.

Первые реакции в шихте на основе колеманита связаны с дегидратацией $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$. В интервале температур 345–450°C на термограмме наблюдается двухступенчатый эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы образца 2,8%. В ходе реакции образуется борный ангидрит и аморфное вещество, которое в дальнейшем кристаллизуется в виде метабората кальция



Дальнейшие процессы в шихте протекают по описанной выше схеме в соответствии с уравнениями (4–12). Шихта на основе колеманита в температурном интервале 400–500°C увеличивается в объеме, приблизительно на 10–20% спекается шихта в интервале 700–900°C.

Установление летучести борного ангидрида проводилось косвенным методом, путем измерения и сравнения физико-химических свойств стекол, синтезированных с использованием колеманита и борной кислоты. Как уже отмечалось при синтезе стекол, шихта на основе борной кислоты составлялась с учетом 15% поправки на увеличение оксида бора. Шихта на основе колеманита составлялась без учета потерь. Поскольку различий в уровне свойств обнаружено не было (определялась плотность стекол, температурный коэффициент линейного расширения, температура начала размягчения), можно предположить, что химический состав стекол идентичный, а оксид бора при использовании колеманита практически не летит.

Испарение борного ангидрида во время плавления шихты, содержащей борную кислоту, начинается уже при температуре 150°C и связано с удалением H_3BO_3 с паром. При 500°C из H_3BO_3 испаряется до 6% борной кислоты. При тех же условиях испарение B_2O_3 из колеманита не происходит — он находится в связанном состоянии. Дальнейшее испарение борного ангидрида во время стеклообразования имеет самое близкое отношение к структуре образующегося силикатного расплава и той форме, в которой он находится в ходе процессов силикатообразования и стеклообразования. При использовании колеманита большая часть оксида бора связывается в борат кальция и боросиликат кальция, что снижает потери борного ангидрида при варках.

Таким образом, при введении в шихту колеманита ускоряются процессы стекло- и силикатообразования в шихте, существенно облегчается варка стекол за счет вовлечения в реакции силикатообразования большего количества оксида бора, чем в шихте на основе

борной кислоты. Образующиеся в ходе реакций боросиликаты и алюмосиликаты кальция способствуют более быстрому переходу тугоплавких компонентов системы в расплав. Однако в процессе термической обработки при температуре около 500°C шихта на основе колеманита увеличивается в объеме примерно на 10–20%, что вызвано процессами дегидратации $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Этот обстоятельство следует принимать во внимание при производственных варках кальцийалюмоборосиликатного стекла на основе колеманита

При использовании колеманита снижаются потери оксида бора при варке стекол. Большая его часть в ходе процессов стекло- и силикатообразования находится в химически связанном состоянии: колеманит $\rightarrow$ борат кальция $\rightarrow$ боросиликат кальция. Снижение летучести борного ангидрида позволит повысить качество продукции, снизить вредное воздействие B_2O_3 на экологию в целом.

УДК 541.183

В.В.Артамонов, аспирант
Е.Н. Подденежный, д-р хим. наук,
(ГТТУ им П.О.Сухого, г. Гомель)

ПЕНОСИТАЛЛ – НОВЫЙ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЙ МАТЕРИАЛ

В докладе рассматривается новый метод получения функционального градиентного материала, перспективного для применения в теплозащитных изделиях, не смачиваемых расплавами алюминия и его сплавов.

Требования к механическим и теплофизическим свойствам керамической оснастки установок и участков литья алюминия и его сплавов ужесточаются [1], что приводит к необходимости разработки новых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Существующие технологии формования оснастки на основе шамота с использованием стеклообразных плавней не обеспечивают достаточной прочности и термостойкости деталей футеровки, а главное не отвечают требованиям несмачиваемости расплавами цветных металлов [2].

В результате проведенных исследований разработана новая методика формования с использованием композиционных градиентных материалов теплозащитных изделий, несмачиваемых расплавами цветных металлов. Основа теплозащитного изделия (тигель, вставка, лодочка) формуется из вторичного сырья ОАО «Гомельстекло» – размолотого и рассеянного по фракциям порошка отходов промышлен-