

СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ

Этап 2

1. Подготовка пробы базальтовой шихты к исследованиям

Для испытаний базальтовой породы первоначально полученную шихту тщательно перемешивали. Затем отбирали точечные пробы, из которых путем объединения их получали среднюю пробу. Точечные пробы отбирались из двух разных мест: с поверхности, а также из базальта, находящегося в нижней части.

2. Получение стекол

Химический состав средней пробы базальтовой породы был определен методом рентгенофлуоресцентного анализа. Рентгенофлуоресцентный анализ базальта проводился на приборе Axios Advanced фирмы PANanalytical. В качестве источника возбуждения характеристического излучения использовали рентгеновскую трубку с Rh-анодом мощностью до 4 кВт. Измерения проводили в вакууме около 3 Па. Для анализа перетертые образцы шихты прессовали в таблетки с полистиролом в соотношении 1:12. Общее количество железа представлено как Fe₂O₃. Погрешность определения химического состава ±0.1%.

Таблица 1. Химический состав измельченной базальтовой породы (в масс. %).

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Базальт	44.4	15.3	2.3	10.4	10.4	10.9	2.0	4.3

На основании химического состава представленной пробы базальта, был подобран следующий состав стекла, представленный в Таблице 2. Полученные пробы горной породы дробили, а затем измельчали на шаровой мельнице до состояния мелкодисперсного порошка. Модифицированный вариант базальтового стекла получали добавлением к шихте **35 масс. %** доломита (CaCO₃•MgCO₃).

Таблица 2. Химический состав базальтового стекла с модифицированным химическим составом (в масс. %).

Тип стекла	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Базальт	34.7	11.9	8.1	1.8	20.9	17.6	1.6	3.4

Рецепт шихты приведен в таблице 3.

Таблица 3. Рецепт шихты

Наименование сырьевого материала	Количество, г
Проба базальта	100
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	54

Шихту нагревали в платиновом тигле в высокотемпературной печи по температурному режиму, представленному на рисунке 1. Медленный нагрев в температурном интервале 1000-1600°C необходим для предотвращения бурного выделения газов неразложившихся компонентов шихты.

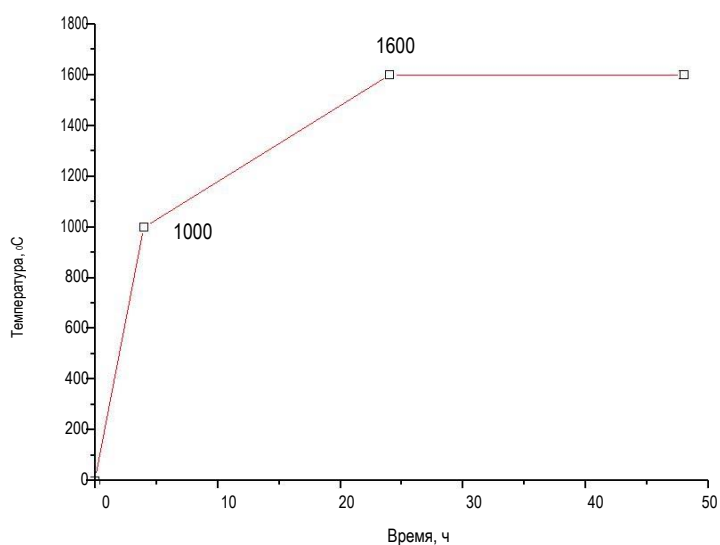


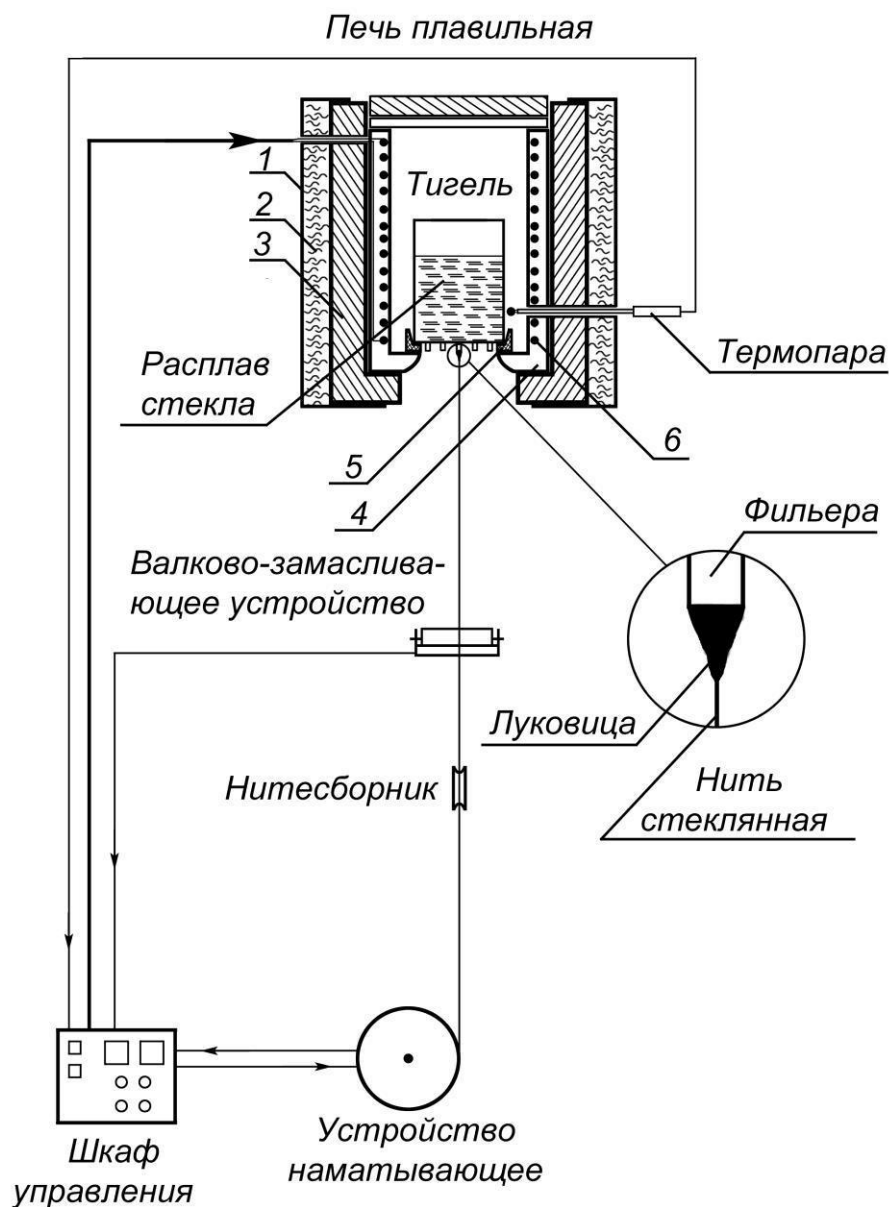
Рис. 1. Температурный режим получения стекла с добавкой 35 масс. % доломита.

Тигель с расплавленной стекломассой извлекали из печи с помощью щипцов при температуре 1570-1590 °C. Закалку полученных стекол проводили путем быстрого выливания стекломассы в воду комнатной температуры. Полученное стекло исследуемого состава полностью проварилось при 1590 °C в течение 24 часов и не имело посторонних газовых включений.

3. Определение вязкости базальтового расплава с добавкой 35 масс. % доломита.

Определение вязкости базальтового расплава проводили на лабораторной установке (рисунок 2). В рамках эксперимента использовался метод определения вязкости расплава, основанный на измерении скорости течения через трубчатый канал круглого

сечения известного диаметра при заданной температуре. В платиново-родиевый тигель (рисунок 3) с внутренним диаметром ~30 мм, с одной фильерой длиной 2 мм и диаметром ~2 мм, помещался предварительно взвешенный образец базальтового стекла (70 г). После чего тигель фиксировался в печи в вертикальном положении. Нагрев тигля производили со скоростью 300 °С/час до температуры 1100 °С в автоматическом режиме. Далее в ручном режиме до появления на фильере капли расплава и затем выдерживали при данной температуре до выравнивания в расплаве температурного поля.



1. Металлическая футеровка
2. Каолиновая вата
3. Легковесная керамическая теплоизоляция
4. Керамическая изоляция
5. Керамическая подставка для многофильерного тигля
6. Pt - нагревательный элемент

Рис. 2. Схема лабораторной установки для получения непрерывного волокна

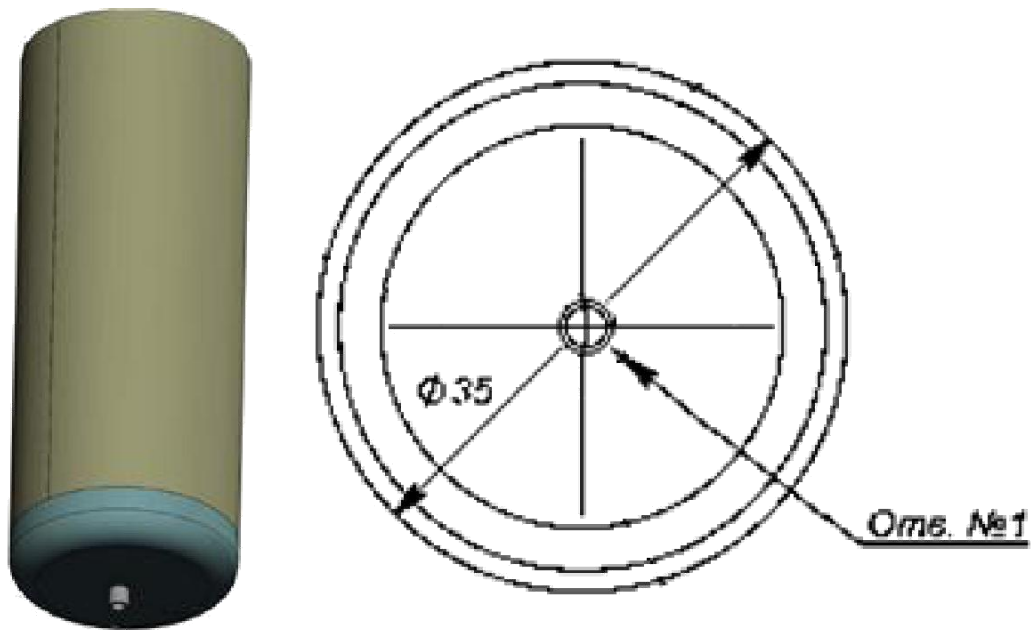


Рис. 3. Платиново-родиевый тигель с одной фильерой Таблица

4. Параметры тигля.

Внешний диаметр тигля	35 мм
Диаметр фильеры (Отверстие №1)	2 мм
Длина фильеры	2 мм

В ходе эксперимента были определены температуры верхнего и нижнего предела получения волокна. Температура нижнего предела получения волокна (Тн.п.п.в.) – температура, при которой волокно диаметром до 20 мкм можно получать без обрыва в течение 30 минут, а температура верхнего предела получения волокна (Тв.п.п.в.) – температура вытекания базальтового расплава и затекания фильерного поля тигля. При данной температуре дальнейшее получение волокна невозможно.

Таблица 5. Условия получения волокон

Тип волокна	Тн.п.п.в., °С	Тв.п.п.в, °С	T, °С
Базальт	1450±10	1480±10	30±10

По результатам измерения массы вытекшей стекломассы при определенной температуре строится зависимость объема вытекшей стекломассы (V) от времени t. Полученная зависимость V(t) = Q является главным параметром, по которому в дальнейшем определяется вязкость расплава.

Вязкость расплава определялась из закона Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi R^4}{8Ql} \Delta p$$

где, $\Delta p = p_1 - p_2$ - перепад давления на концах капилляра, Па;

- объёмный расход расплава, м³/с;
- радиус фильеры, м;
- длина фильеры, м.

На рисунке 4 представлена зависимость объема вытекшей стекломассы при температуре верхнего предела получения волокна (1480 °С) от времени, где по тангенсу угла наклона определяли объёмный расход расплава (Q).

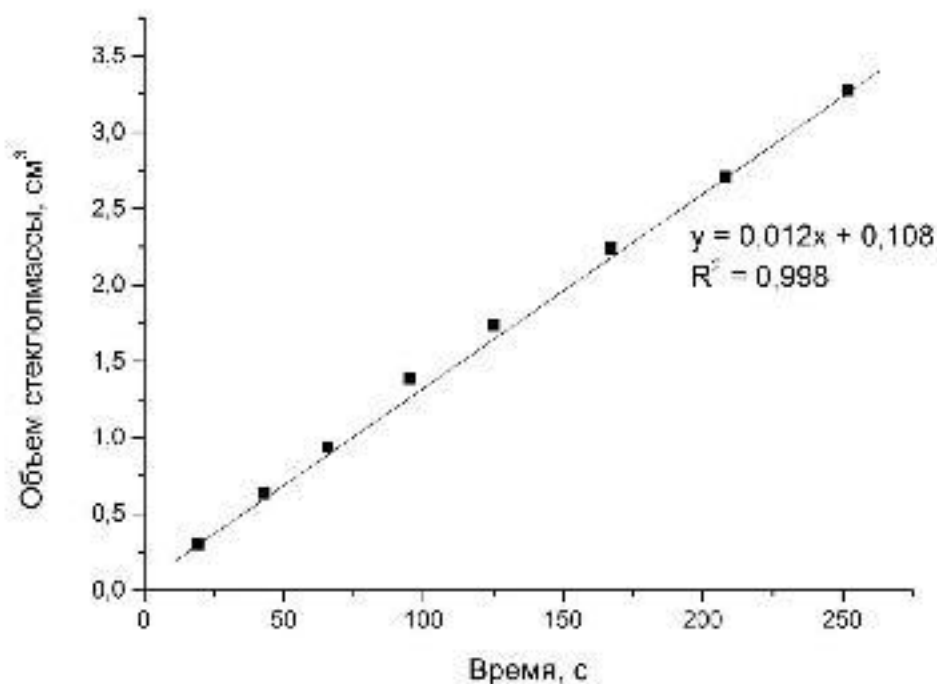


Рис. 4. Зависимость изменения объема вытекшей стекломассы с добавкой 35 масс. % доломита от времени. (35.27%MgO+CaO)

Плотность полученных стекол определяли методом гидростатического взвешивания на весах Sartorius YDK 01 с комплектом YDK 01 LP (точность – 0,1 мг). В качестве иммерсионной жидкости использовали воду. Плотность стекла рассчитывали по следующей формуле:

$$\rho = \rho_{\text{ж}} \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{в}} - m_{\text{ж}}},$$

где ρ – плотность стекла, г/см³; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность иммерсионной жидкости, г/см³; $m_{\text{в}}$ – масса образца на воздухе, г; $m_{\text{ж}}$ – масса образца в иммерсионной жидкости, г

Плотность полученных стекол составила - 2.71 г/см³.

Вязкость базальтового расплава при температуре 1480 °С - 9.6 Па*с.

4. Термические свойства

Термический анализ базальтовой породы с добавлением 10, 20 и 35 масс. % доломита проводили на синхронном термоанализаторе STA Jupiter 449С фирмы NETZSCH с высокотемпературной печью ($T_{\text{рабоч}} = 20\text{-}1500^{\circ}\text{C}$). Для исследований использовался высокочувствительный держатель образцов с Pt/Pt-Rh термopарами. При анализе использовали платиновые тигли (рабочий тигель и тигель сравнения). В ходе анализа нагревание и охлаждение проводили со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ от 20 до 1450°C . Масса навесок составила более 80 мг. Методическая погрешность определения температуры $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

На кривой ДСК показан ряд эндотермических эффектов при температурах, приблизительно 175°C которые связаны с удалением связанной воды (рисунок 5-6). На термогравиметрической кривой (ТГ-кривая) в интервале температур $600\text{-}800^{\circ}\text{C}$ наблюдается резкое уменьшение массы. Данный эффект связан с разложением доломита. Выше температуры плавления образец находится в жидком состоянии, и температурная зависимость его теплоемкости отлична от кристаллического состояния. Поэтому после плавления изменяется наклон кривой ДСК. На представленных рисунках видно, что добавки доломита не приводят к изменению температуры плавления исходного базальта.

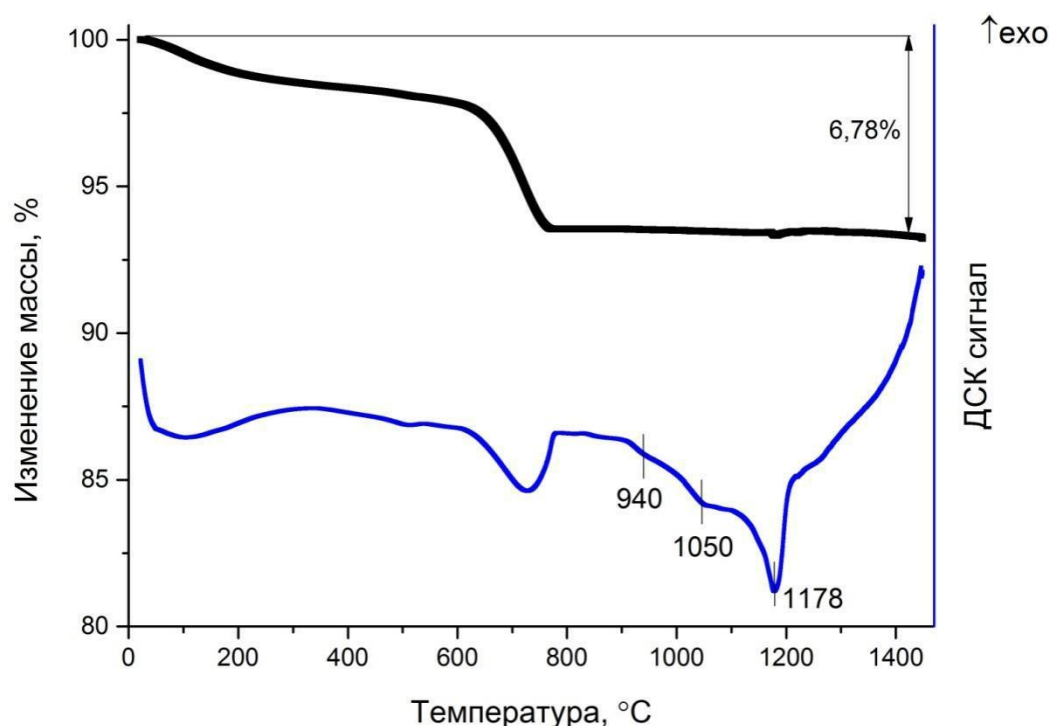


Рис. 5. Кривые нагревания ДСК (синие линии) и ТГ (черные линии) базальтовой породы с 10 масс. % доломита ((24.4%MgO+CaO)), полученные на воздухе со скоростью нагрева $10^{\circ}/\text{мин}$

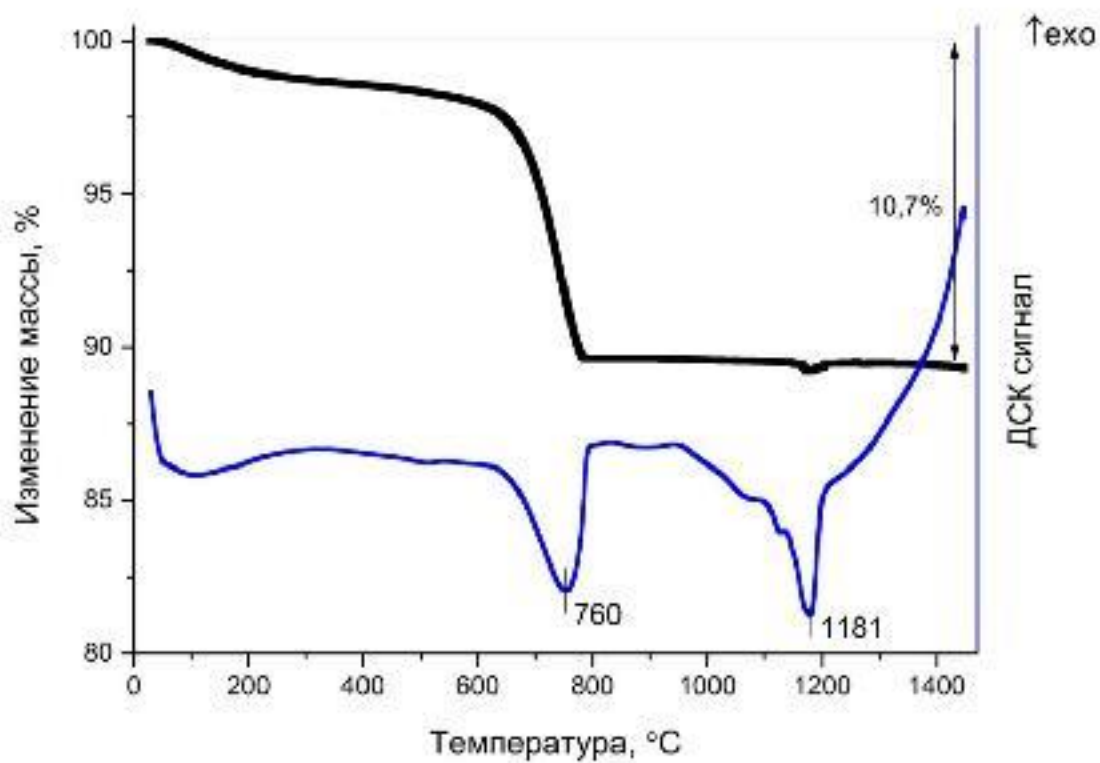


Рис. 6. Кривые нагревания ДСК (синие линии) и ТГ (черные линии) базальтовой породы с 20 масс. % доломита (27.5%MgO+CaO), полученные на воздухе со скоростью нагрева 10°/мин

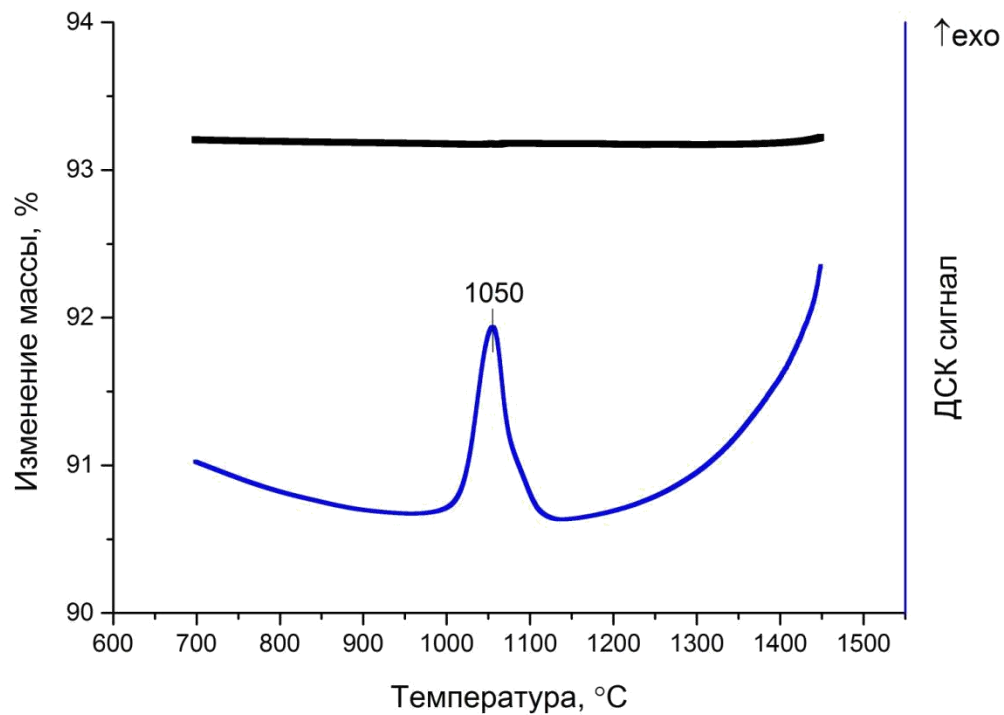


Рис. 7. Кривые охлаждения ДСК (синие линии) и ТГ (черные линии) базальтовой породы с 10 масс. % доломита, полученные на воздухе со скоростью охлаждения 10 °/мин

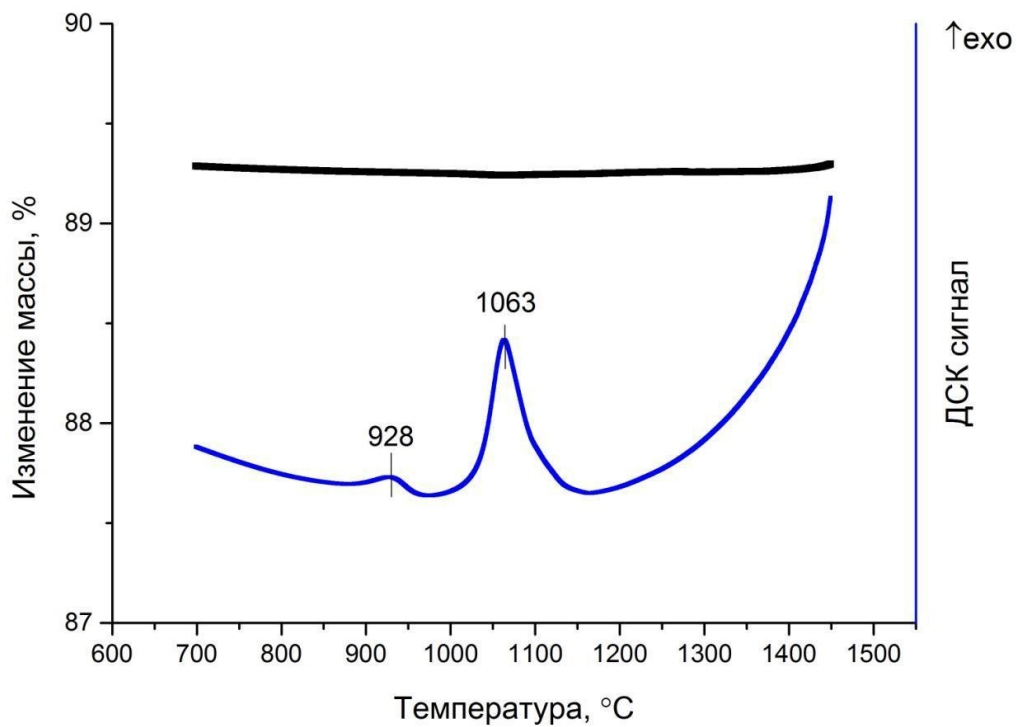


Рис. 8. Кривые охлаждения ДСК (синие линии) и ТГ (черные линии) базальтовой породы с 20 масс. % доломита, полученные на воздухе со скоростью охлаждения 10 °/мин

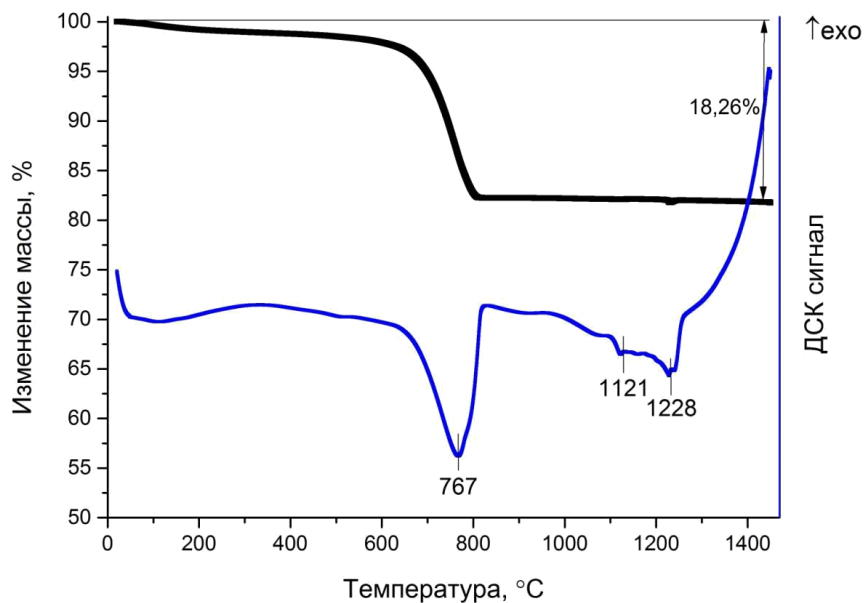


Рис. 9. Кривые нагрева ДСК (синие линии) и ТГ (черные линии) базальтовой породы с 35 масс.% доломита (32.14%(MgO+CaO)), полученные на воздухе со скоростью нагрева 10 °/мин

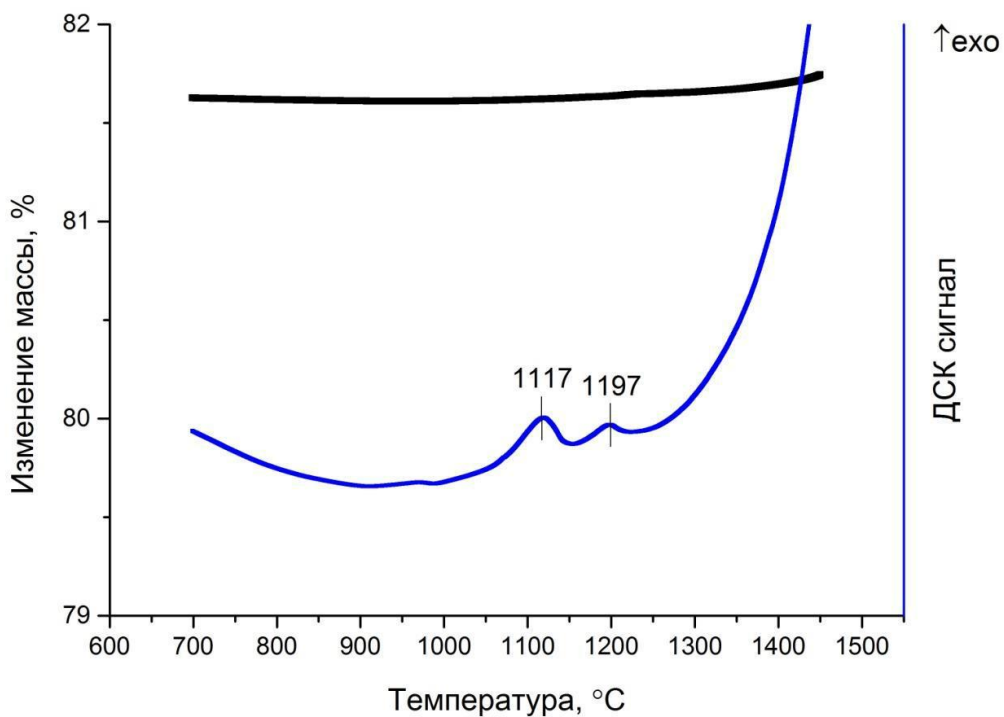


Рис. 10. Кривые охлаждения ДСК (синие линии) и ТГ (черные линии) базальтовой породы с 35 масс.% доломита, полученные на воздухе со скоростью охлаждения 10 °/мин

5. Фазовый состав образцов базальта с добавками доломита(CaMg(CO₃)₂)

Таблица 6. Фазовый состав образцов базальта, отожженных при температуре 1200 °С в течение 1 часа, с разным количеством доломита (CaMg(CO₃)₂)

0 % CaMg(CO ₃) ₂						
авгит пр. гр. C2/c	окерманит Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ пр. гр. P-42 _{1m}	периклаз MgO, пр.гр. Fm3m	кристобалит пр. гр. P4 ₁ 2 ₁ 2	форстерит пр. гр. Pnma	кианит пр. гр. - P1	Магнетит пр. гр. Fd3m
a = 9.7447 b = 8.8706 c = 5.2976 α = 106.12			a = 4.984 c = 6.916	a = 10.213 b = 5.979 c = 4.755	a = 7.076 b = 7.853 c = 5.588 α = 90.12 β = 100.85 γ = 105.72	a = 8.397
64 %			2 %	11 %	13 %	11 %
10 % CaMg(CO ₃) ₂						
a = 9.7554 b = 8.8795 c = 5.3040 β = 106.116				a = 10.224 b = 5.992 c = 4.762	a = 7.119 b = 7.872 c = 5.548 α = 89.66 β = 100.75 γ = 105.97	a = 8.359
75 %				10 %	9 %	6 %
20 % CaMg(CO ₃) ₂						
a = 9.7476 b = 8.8736 c = 5.2986 β = 106.051	a = 7.770 c = 5.044			a = 10.222 b = 5.985 c = 4.760	a = 7.077 b = 7.881 c = 5.548 α = 90.04 β = 100.94 γ = 105.71	a = 8.396
54 %	15 %			16 %	13 %	2 %
35 % CaMg(CO ₃) ₂						
a = 9.736 b = 8.870 c = 5.2944 β = 106.026	a = 7.7622 c = 5.0216	a = 4.2126		a = 10.230 b = 6.003 c = 4.773	a = 7.03 b = 7.827 c = 5.593 α = 89.59 β = 101.38 γ = 107.24	
31 %	34 %	9 %		4 %	21 %	

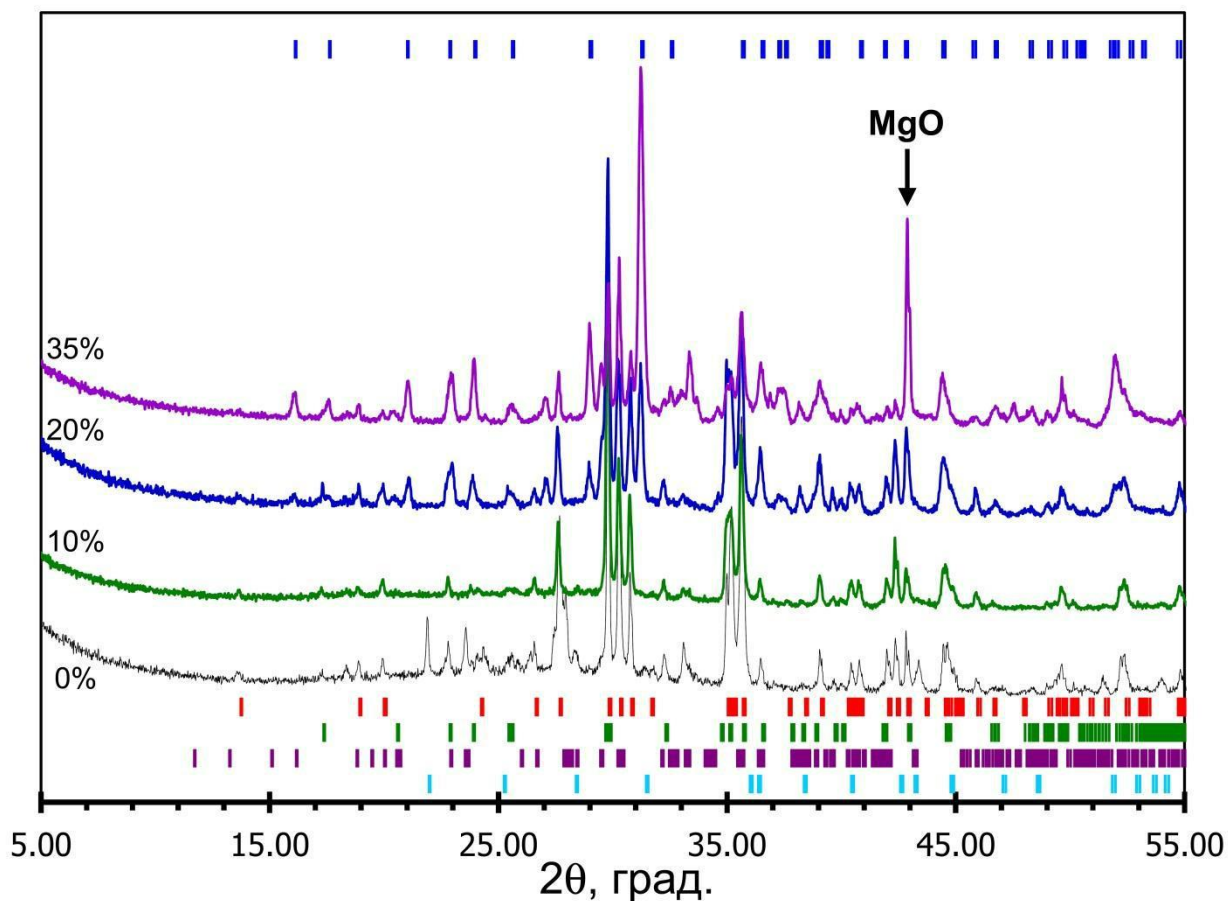


Рис. 11. Рентгенограммы образцов исходного базальта, смешанных с разным количеством доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (0%, 10%, 20% и 35 %) и отожженных при температуре 1200 °С в течение 1 ч. Вертикальные линии показывают положения рефлексов для:

1. Авгита (*Augite*, $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$) (красные),
2. Форстерита (*Forsterite*, Mg_2SiO_4) (зеленые),
3. Кианита (*Kyanite*, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$) (фиолетовые),
4. Кристобалита (*Cristobalite low*, SiO_2) (голубые),
5. Окерманита (*Akermanite*, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) (синие).

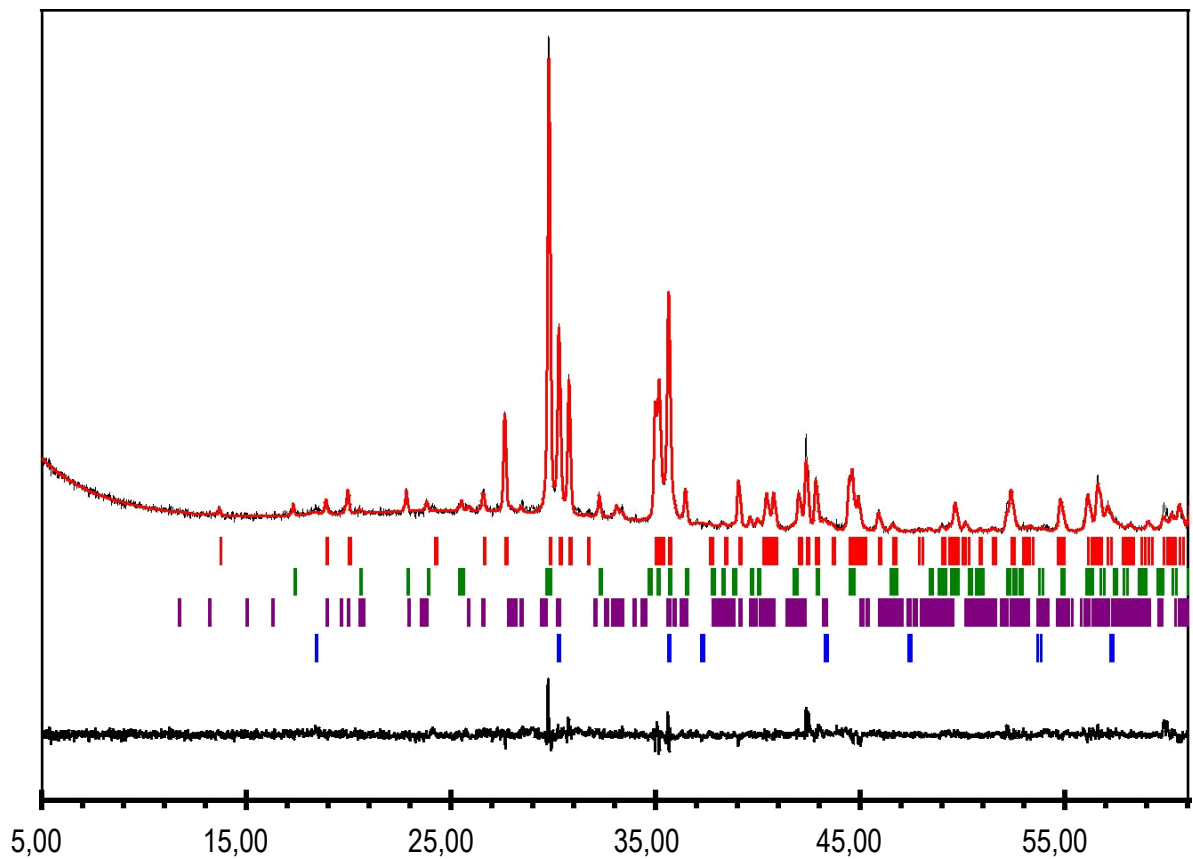


Рис. 12. Рентгенограмма образца исходного базальта с 10% доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), отожженного при температуре 1200 °С в течение 1 ч. и результаты проведения количественного фазового анализа методом Риетвельда. Показаны экспериментальная (черная), вычисленная (красная) и разностная (внизу) рентгенограммы. Вертикальные линии показывают положения рефлексов для:

1. Авгита (*Augite*, $(\text{Mg,Ca,Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$) (красные),
2. Форстерита (*Forsterite*, Mg_2SiO_4) (зеленые),
3. Кианита (*Kyanite*, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$) (фиолетовые),
4. Магнетита (*Magnetite*, Fe_3O_4) (синие).

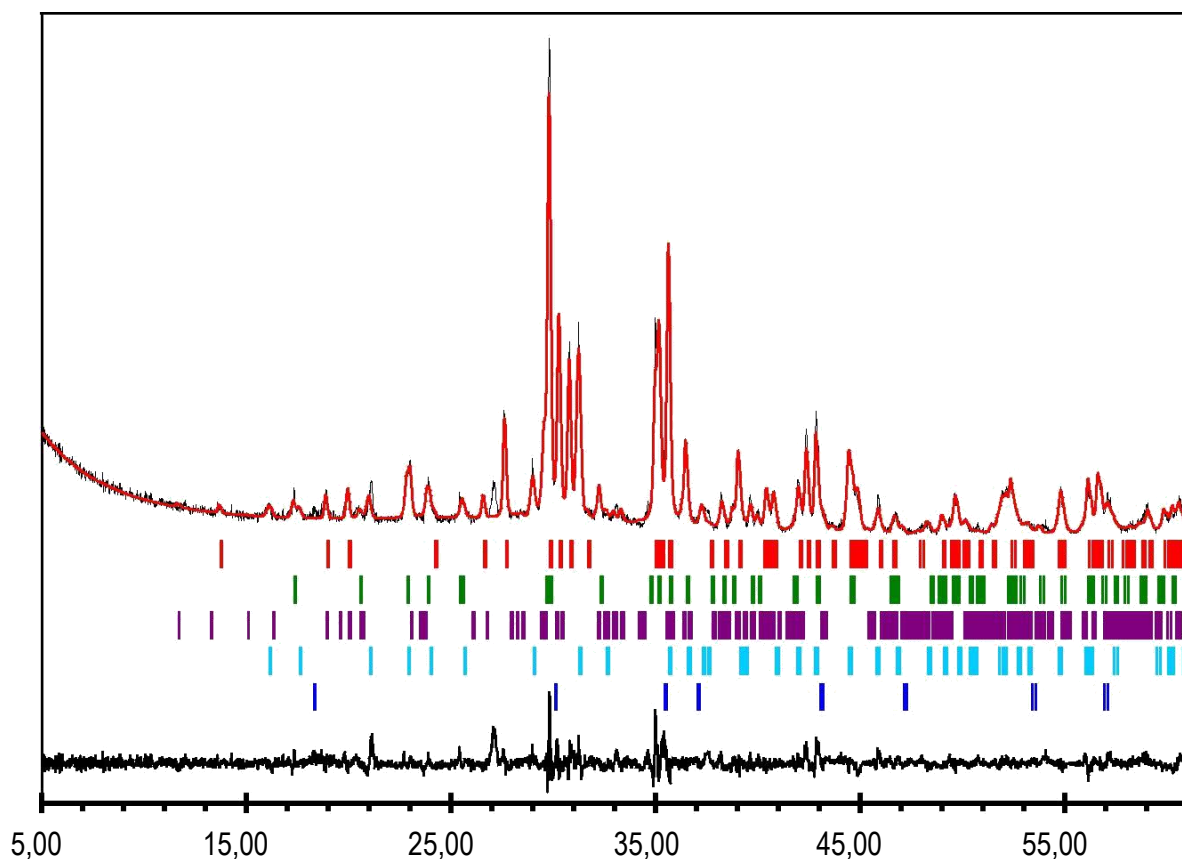


Рис. 13. Рентгенограмма образца исходного базальта с 20% доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), отожженного при температуре 1200 °С в течение 1 ч. и результаты проведения количественного фазового анализа методом Рьетвельда. Показаны экспериментальная (черная), вычисленная (красная) и разностная (внизу) рентгенограммы. Вертикальные линии показывают положения рефлексов для:

1. Авгита (*Augite*, $(\text{Mg,Ca,Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$) (красные),
2. Форстерита (*Forsterite*, Mg_2SiO_4) (зеленые),
3. Кянитита (*Kyanite*, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$) (фиолетовые),
4. Окерманита (*Akermanite*, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) (голубые),
5. Магнетита (*Magnetite*, Fe_3O_4) (синие),

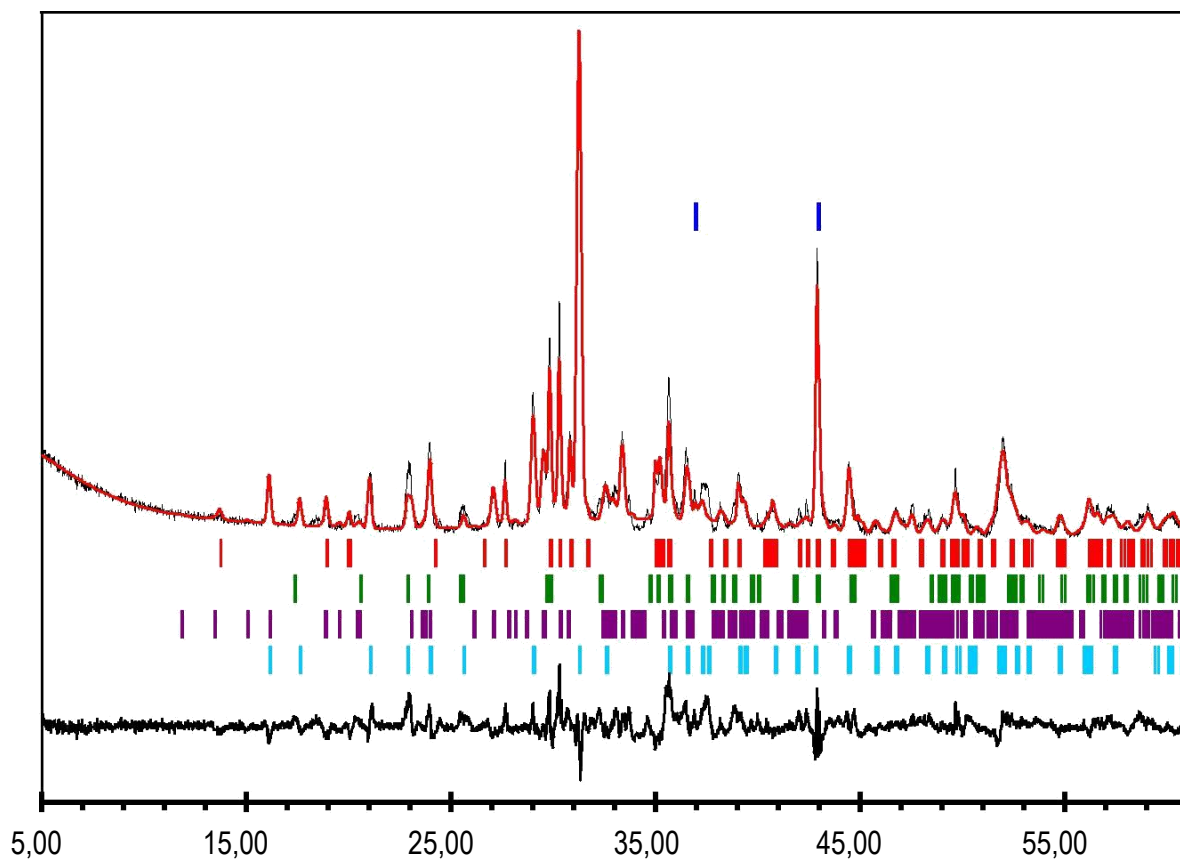


Рис. 14. Рентгенограмма образца исходного базальта с 35% доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), отожженного при температуре 1200 °С в течение 1 ч. и результаты проведения количественного фазового анализа методом Рьетвельда. Показаны экспериментальная (черная), вычисленная (красная) и разностная (внизу) рентгенограммы. Вертикальные линии показывают положения рефлексов для:

1. Авгита (*Augite*, $(\text{Mg,Ca,Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$) (красные),
2. Форстерита (*Forsterite*, Mg_2SiO_4) (зеленые),
3. Кянита (*Kyanite*, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$) (фиолетовые),
4. Окерманита (*Akermanite*, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) (голубые),
5. Периклаз (*Periclase*, MgO) (фиолетовые).

Таблица 7. Фазовый состав образцов базальта, отожженных при температуре 1300°C в течение 1 ч. с разным количеством доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)

0 % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$						
авгит пр. гр. $C2/c$	окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ пр. гр. $P-42_1m$	периклаз MgO , пр.гр. $Fm3m$	форстерит Mg_2SiO_4 пр. гр. $Pnma$	кианит пр. гр. - $P1$	магнетит Fe_3O_4 пр. гр. $Fd3m$	гематит Fe_2O_3
					$a = 8.323$	$a = 5.074$ $c = 14.34$
					95 %	5 %
10 % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$						
авгит пр. гр. $C2/c$	окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ пр. гр. $P-42_1m$	периклаз MgO , пр.гр. $Fm3m$	форстерит пр. гр. $Pnma$	Кианит пр. гр. - $P1$	Рингвудит Fe_2SiO_4 пр. гр. $Fd3m$	корунд Al_2O_3 пр. гр. $R3c$
$a = 9.762$ $b = 8.844$ $c = 5.323$ $\beta = 106.36$			$a = 10.226$ $b = 5.999$ $c = 4.762$	$a = 7.093$ $b = 7.847$ $c = 5.539$ $\alpha = 89.73$ $\beta = 100.95$ $\gamma = 106.11$		$a = 4.763$ $c = 12.996$
28 %			27 %	33 %		12 %
20 % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$						
$a = 9.780$ $b = 8.868$ $c = 5.320$ $\beta = 106.27$		$a = 4.174$	$a = 10.238$ $b = 5.998$ $c = 4.758$		$a = 8.284$	
48 %		7 %	34 %		11 %	
35 % $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$						
	$a = 7.7930$ $c = 5.0281$		$a = 10.256$ $b = 6.0075$ $c = 4.7590$		$a = 8.233$	
	66 %		20 %		14 %	

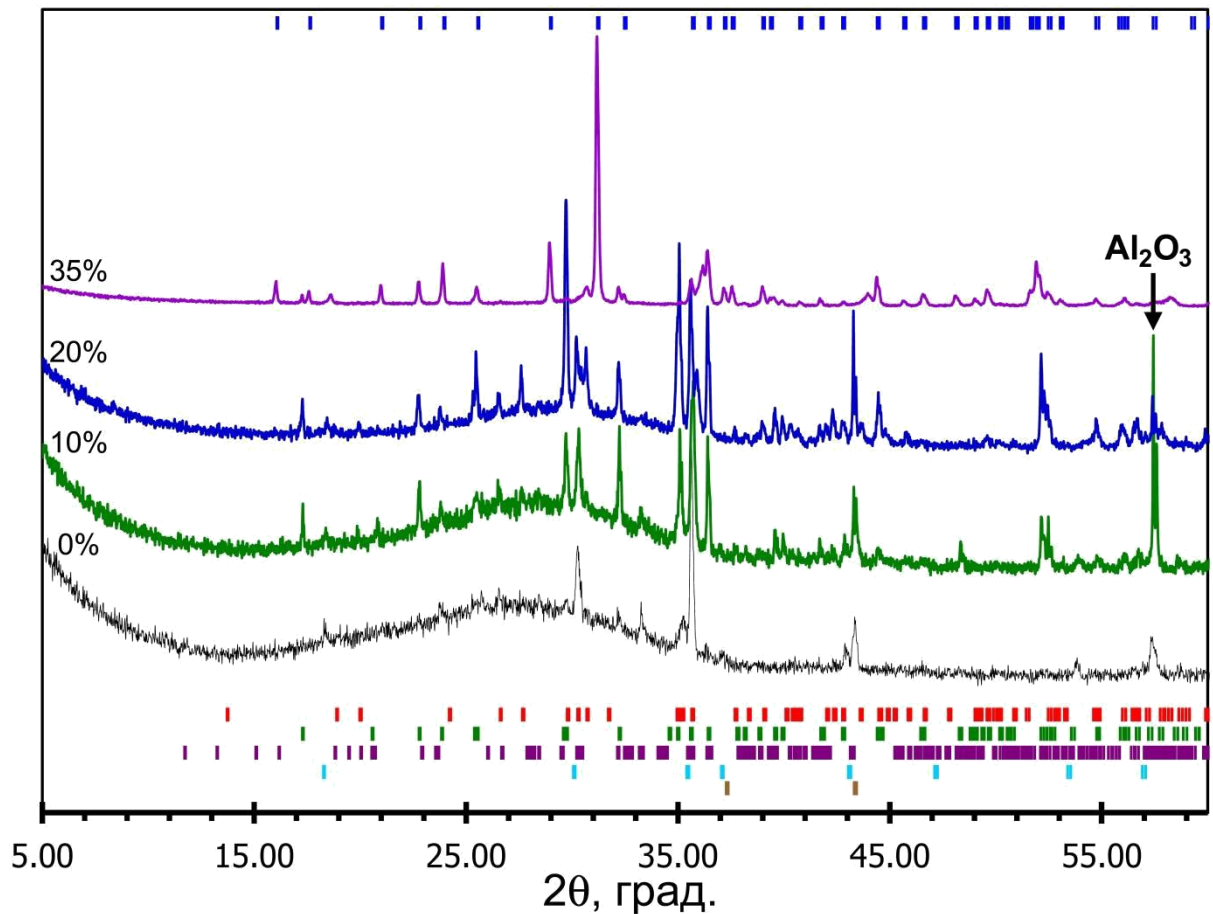


Рис. 15. Рентгенограммы образцов исходного базальта, смешанных с разным количеством доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (0%, 10%, 20% и 35 %) и отожженных при температуре 1300 °С в течение 1 ч. Вертикальные линии показывают положения рефлексов для:

1. Авгита (*Augite*, $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$) (красные),
2. Форстерита (*Forsterite*, Mg_2SiO_4) (зеленые),
3. Кианита (*Kyanite*, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$) (фиолетовые),
4. Магнетита (*Magnetite*, Fe_3O_4) или Рингвудита (*Ringwoodite*, Fe_2SiO_4) (голубые),
5. Окерманита (*Akermanite*, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) (синие).
6. Периклаз (*Periclase*, MgO) (коричневые).

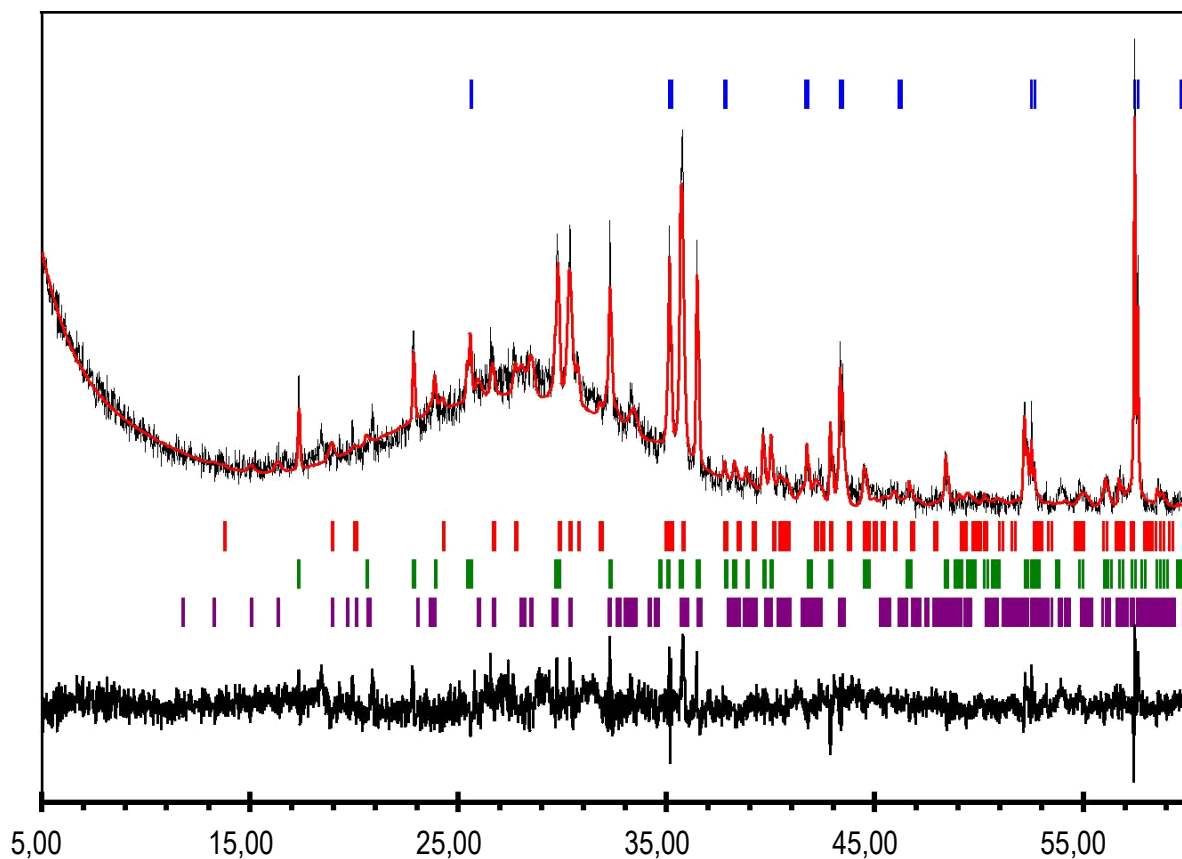


Рис. 16. Рентгенограмма образца исходного базальта с 10% доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), отожженного при температуре 1300°C в течение 1 ч. и результаты проведения количественного фазового анализа методом Рьетвельда. Показаны экспериментальная (черная), вычисленная (красная) и разностная (внизу) рентгенограммы. Вертикальные линии показывают положения рефлексов для:

1. Авгита (*Augite*, $(\text{Mg,Ca,Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$) (красные),
2. Форстерита (*Forsterite*, Mg_2SiO_4) (зеленые),
3. Кианита (*Kyanite*, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$) (фиолетовые),
4. Корунда (*Corundum*, Al_2O_3) (синие).

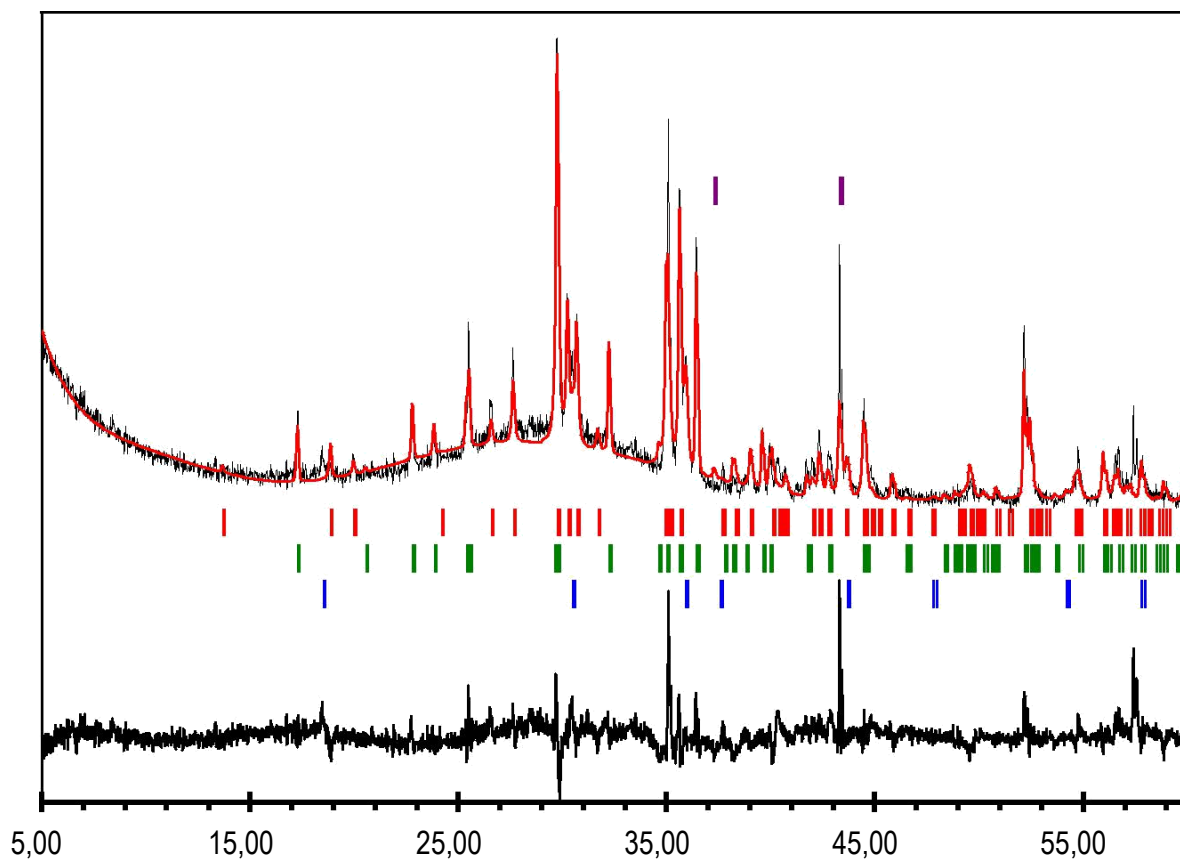


Рис. 17. Рентгенограмма образца исходного базальта с 20% доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), отожженного при температуре 1300 °С в течение 1 ч. и результаты проведения количественного фазового анализа методом Риетвельда. Показаны экспериментальная (черная), вычисленная (красная) и разностная (внизу) рентгенограммы. Вертикальные линии показывают положения рефлексов для:

1. Авгита (*Augite*, $(\text{Mg,Ca,Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$) (красные),
2. Форстерита (*Forsterite*, Mg_2SiO_4) (зеленые),
3. Периклаза (*Periclase*, MgO) (фиолетовые),
4. Рингвудита (*Ringwoodite*, Fe_2SiO_4) (синие).

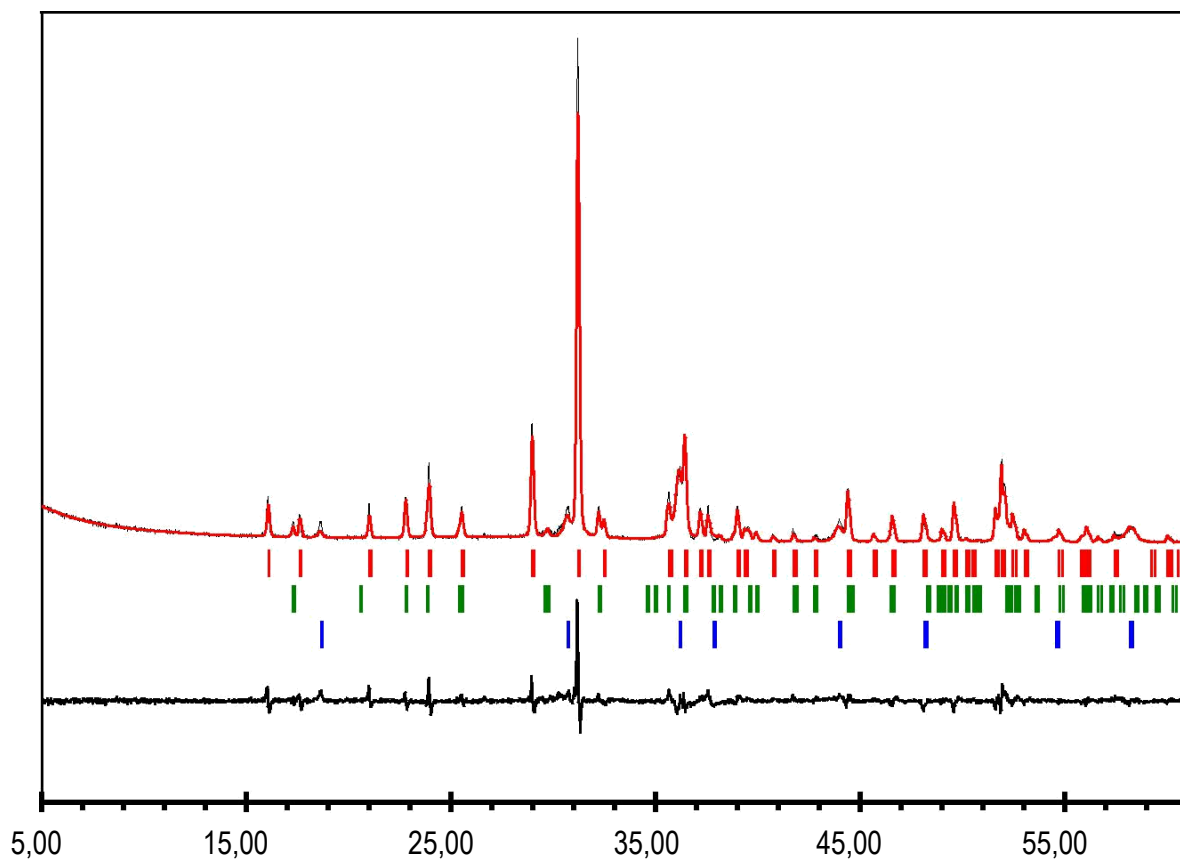


Рис. 18. Рентгенограмма образца исходного базальта с 35% доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), отожженного при температуре 1300 °С в течение 1 ч. и результаты проведения количественного фазового анализа методом Риетвельда. Показаны экспериментальная (черная), вычисленная (красная) и разностная (внизу) рентгенограммы. Вертикальные линии показывают положения рефлексов для:

1. Окерманита (*Akermanite*, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) (красные),
2. Форстерита (*Forsterite*, Mg_2SiO_4) (зеленые),
3. Рингвудита (*Ringwoodite*, Fe_2SiO_4) (синие).