ВТОРИЧНА КРИСТАЛИЗАЦИЯ НА ПЕТРУРГИЧНИ МАТЕРИАЛИ, ПОЛУЧЕНИ ЧРЕЗ ЛЕЕНЕ С ГАЗОВО ПРОТИВОНАЛЯГАНЕ

Любен Лаков, Мариета Гачева*, Божидар Живов
и Станчо Йорданов

*Институт по металознание, съоръжения и технологии
с Център по хидро- и аеродинамика „Акад. Ангел Балевски“,
Българска академия на науките,
бул. Шипченски проход № 67, 1574 София, България,
e-mails: silicatchim@mb.bia-bg.com; mvgacheva@abv.bg;
stancho14@abv.bg; b_jiv@abv.bg*

Резюме. Изследвани са процесите на стимулирана кристаллизация при образци, получени на базата на базалтови суровини и въвеждане на добавки (TiO_2 , CaF_2 , MoSi_2 , Cr_2O_3 и SiC). При състави със съдържание на MoSi_2 от 1 до 3% са получени петрургични материали с микрокристална структура и доминираща кристална фаза авгит. Физико-химичните показатели на получените по метода на леене с газово противоналягане образци превъзхождат характеристиките на редица стандартни лети каменни изделия. Материалите са подходящи за експлоатация в химически агресивна и абразивна среда, както и за изработване и оборудване на агрегати и инсталации за металургичната и коксо-химичната промишленост.

Ключови думи: вторична кристаллизация, леене с газово противоналягане.

1. УВОД

Процесите на стъклообразуване, структурата на стъкловидното състояние и кристализацията на стъкловидните материали са изследвани от редица автори [1–13]. При прилагане на подходяща термична обработка на стъкловидни образци е възможна кристаллизация на структурата. Процесите на т. н. вторична кристаллизация протичат с по-ниска скорост от първичната такава, но формираната структура е по-фина и еднородна, което обуславя подобряване на физико-химичните характеристики на материалите. Същевременно, въвеждането в изходните стъкловидни състави на някои допълнителни компоненти (елементи и съединения) стимулира

* Corresponding author.

DOI: 10.7546/EngSci.LVI.19.01.06

процесите на кристализация [1]. Прилагането на този подход позволява промяна на температурата и технологичното време за кристализация и осигурява възможност за получаване на материали с необходимата структура и свойства.

Поради сравнително ниската температура на топене, подходящите линейни свойства и високата кристализационна способност, базалтите представляват подходяща изходна суровина за производство на разнообразни лети каменни изделия. На база базалтови суровини [14] и добавки от доломит и хромит са получени мономинерални пироксенови образци, притежаващи висока термо- и киселинна устойчивост.

Изследването на процесите на кристализация дава възможност за оптимизиране на технологичните процеси при получаване на лети каменни изделия и подобряване на техните характеристики. При кристализацията на базалтовите суровини, фазовите изменения в системата протичат по сложен механизъм през няколко етапа [15, 16]. Установено е формиране на магнетит при около 1300°C , а при 1200°C образуване на плагиоглаз. С понижаване на температурните стойности до около 1100°C , съвместно с нарастващото количество на магнетит и плагиоглаз се формира трета кристална фаза – пироксен, определяща повишените механични характеристики на продуктите.

Върху процесите на повърхностна и обемна кристализация при базалтовите стъкла и образуването на определени кристални фази, съществено въздействие оказва характерът на реакционната среда и количественото съотношение на оксидните компоненти в конкретните състави. Разработени са разнообразни стъклокерамични материали на базата на базалтови суровини при различни технологични подходи [17–19].

Целта на настоящата статия е да изследва процесите на вторична кристализация при въвеждане в съставите на подходящи технологични добавки. Разгледани са възможностите за получаване на изделия с микрокристална структура, чрез прилагане на метода за леене с газово противоналягане, от стопилка на модифицирани базалтови състави.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Изследваните изходни състави са получени с помощта на следното оборудване: лабораторна везна KERN, порцеланова мелница с работен обем 50 литра с мливни тела, комплект стандартни сита и др. Използвана е прототипна автоклавна установка за леене на силикатни стопилки с газово противоналягане (*фиг. 1*). Уредбата е изградена от две камери:

- Долна камера, в която се извършва подгряване на подготвените изходни състави до температурата на топене в тигли от високоплътен графит;
- Горна камера за леење с вградени форми за отливане и нагреватели за подгряване.

Фиг. 1. Инсталация за леење по метода с газово противоналягане
Fig. 1. Installation for gas counter-pressure casting method

Инсталацијата е проектирана въз основа на стандартни вертикално-пневматични машини с работно налягане на газа $10 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$, с възможност за създаване на разлика между налягането на двете камери. Като работещ газ е използван азот или аргон, съобразно състава на материала. Установката може да работи както под налягане, така и под вакум. Камерата за топене е цилиндър с наличие на долен и горен капак, който е проходен и завършва с фланец за захващане на камерата за леење. В пространството на топилната камера е вграден индуктор, захранван от генератор с мощност 25 [kW] и честота 8000 [Hz] . Стопяването се извършва в тигел от кварцова стъклокерамика, поместен в нагревателна муфа от високо-

плътен графит. На долния капак са поставени щупери за пълнене с газ и вакуумиране, тоководи за индуктора и проходи за термодвойки. Камерата за леење е изготвена от цилиндрична част с два присъединителни фланеца и капак. В горната част на камерата има направляваща втулка и болт за фиксиране. При получаване на образците са приложени работно налягане в уредбата $5 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$, температура на формата 250°C и време за леење 10 [s] .

При проведените изследвания са използвани базалтови фрити (подложени на смилане до 5 mm), получени от суровини с произход от находища при с. Вонеща вода, Великотърновско и гр. Царево, Бургаско, България. Химичният състав на използваните суровини е даден в *табл. 1*.

ТАБЛИЦА 1. Химичен състав на използваните суровини
TABLE 1. The chemical composition of the raw materials used

Оксидни компоненти	Съдържание (тег.%) и находища	
	с. Вонеща вода	гр. Царево
SiO ₂	46,49	50,94
Al ₂ O ₃	15,08	16,63
CaO	10,62	10,14
MgO	9,80	5,5
FeO	7,45	5,1
Fe ₂ O ₃	2,44	4,54
Na ₂ O	3,96	2,70
K ₂ O	1,26	1,24
TiO ₂	2,12	0,77
P ₂ O ₅	0,74	–
MnO	0,17	–
ЗН	0,03	–

Извършеният рентгенофазов анализ е осъществен чрез апарат Philips 1710 X-ray generator при следните условия: 32 [kV] , 16 [mA] , стъпка $0,05$, Co – тръба с $\lambda 1.78892 \text{ \AA}$, при диапазон от $5\text{--}55$ градуса.

Проведен е диференциално термичният анализ (ДТА) чрез апарат STA RT1600 TG-DTA/DSC (Germany). Експерименталните тестове са проведени в инертна газова среда при температурен интервал $20\div 1300^\circ\text{C}$ и приложена скорост на нагряване $10 \text{ [}^\circ\text{C/min]}$.

В лабораторни условия са изготвени дюншлифи, на които е проведено микроскопско изследване и са заснети микрофотографии чрез бинокулярен микроскоп Stemi 2000-C и лабораторен поляризационен микроскоп

Amplival Pol D с инсталирана камера ProgRes CT3 Jenoptic (Germany).

Получените образци са изследвани чрез сканиращ електронен микроскоп SEM Philips 525 U с аналитична система EDAX 9900.

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

При изследване на процеса на кристализация на изходните аморфни образци е установено, че независимо от наличието на добре обособен пик на кристализация в получените криви на ДТА, времето за формиране на кристална структура е неудовлетворително – около 9 часа. Поради това е приложена катализирана кристализация чрез въвеждане в съставите на различни количества подходящи стимулатори (TiO_2 , CaF_2 , MoSi_2 , Cr_2O_3 и SiC), дадени в *табл. 2*.

ТАБЛИЦА 2. Количество на въведените добавки в съставите
TABLE 2. Amount of added additives in the compositions

Компонент	Количество, % (свърх 100%)
TiO_2	5,0; 6,0; 7,0; 8,0
CaF_2	2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0
MoSi_2	1,0; 2,0; 3,0; 4,0
Cr_2O_3	2,0; 4,0
SiC	1,5

Чрез ДТА анализ са установени температурата на началото на кристализация, както и температурата на максималната скорост на кристализация (*табл. 3*). Констатирано е различно поведение на изследваните базалти от двете находища. Въвеждането в съставите от 2 до 4% CaF_2 и MoSi_2 предизвиква понижаване на температурата на началото на кристализация, както и на температурата на максималната скорост на кристализация при експерименталните образци от с. Вонеща вода, докато при суровината от гр. Царево изследваните температури са практически непроменени.

При употреба на CaF_2 е констатирано, че при съдържание 2–3%, пробите опалесцират след прилагане на задръжка от 5 h, а при наличие на 4% след задръжка от 1 h. Този ефект се разглежда като последица от присъствието на малки количества остатъчен CaF_2 и удължения период на изотермична задръжка при топенето. Наличието на CaF_2 в по-големи количества нарушава оксидното съотношение $\text{CaO}:\text{MgO}$ и оказва неблагоприятно въздействие върху физико-химичните показатели на получените

ТАБЛИЦА 3. Установени температурни стойности при изследваните експериментални образци

TABLE 3. Established temperature values for the experimental samples tested

Вид и количество на катализатора	Температура на начало на кристализация, °C		Температура на максимална скорост на кристализация, °C	
	с. Вонеща Вода	гр. Царево	с. Вонеща Вода	гр. Царево
2,0% CaF ₂	835	858	853	883
2,5% CaF ₂	834	856	852	880
3,0% CaF ₂	829	856	848	882
3,5% CaF ₂	828	855	847	881,5
4,0% CaF ₂	818	855	836	882
Основен материал	831	821	851	862
1,0% MoSi ₂	810	–	840	–
2,0% MoSi ₂	802	–	832	–
3,0% MoSi ₂	796	–	826	–
4,0% MoSi ₂	790	–	820	–

материали. Въз основа на получените експериментални данни, въвеждането на CaF₂ в съставите се определя като технологично нецелесъобразно.

При въвеждане в съставите от 5 до 8% TiO₂ (в ролята на инициатор на кристализация) и прилагане на изотермична задръжка от 6 h (при температура от 900 °C) се наблюдава формиране на повърхностен слой с кристална структура. На базата на тези резултати може да се предполага, че при нарастване на периода на термична задръжка (ориентировъчно над 6 h), кристалната структура ще се разпространи в обема на крайните образци, но тази продължителност е технологично неприемлива.

При съставите със съдържание на Cr₂O₃ от 2 до 4%, в процеса на топене (около 1350 °C) се констатира кипене на повърхността. Получени са образци с нееднородна структура, поради неравномерно разпределение на центровете на кристализация.

Освен разгледаните класически стимулатори, е изследвано въздействието на MoSi₂ и SiC върху процесите на кристализация. При експерименталните състави, с въведен в различни количества SiC, са получени удовлетворителни резултати, но при температури над 1400 °C в стопилката е наблюдавано присъствие на газови мехурчета с разнообразни размери, вероятно последица от термичното разлагане на SiC, както и на окислението на C до CO₂. Подобен технологичен проблем не е установен при

употребата на MoSi_2 в изследвания концентрационен интервал. Този стимулатор е възприет като най-подходящ за целите на изследването, затова е подложен на по-задълбочено проучване.

При разработване на изходните състави, към базалтовата фрита е въведен MoSi_2 (подложен преди това на смилане с едрина на праха под 0,063 mm) при вариране на концентрацията 1, 2, 3 и 4%. Термичната обработка е осъществена при 1350 °C и изотермична задръжка 2 h. Чрез диференциално термичен анализ е регистрирана кристализация при 820–840 °C. При проведения петрографски анализ на експерименталните образци, е установена микрокристална, зърнеста с преходи към призматично-иглеста структура. Изготвените петроситали са формирани предимно от пироксен (около 80–85%) под формата на зърнести зародиши с размери 2–10 μm . В някои от наблюдаваните зони на пробните образци, фазата присъства под формата на призматично-иглести, частично-скелетно развити индивиди, групирани в перести или псевдосфероидални агрегати. Регистрирани са единични кристали с размери от 15 до 30 μm , като в редки случаи достигат до 40 μm . Получените петрографски данни са потвърдени от извършения рентгенографски анализ, като е идентифицирана кристална фаза авгит. Същевременно, получената ситаловидна структура се характеризира с авгитов минерален състав.

От състави, получени от базалтова суровина, с произход находище с. „Вонеща вода“, и въвеждане на 2% MoSi_2 , по метода на леене с газово противоналягане, са изготвени аморфни образци, подложени на кристализация (т.н. отдолу нагоре). Получените продукти притежават ниска водопопиваемост, високи киселинна- и алкалоустойчивост, якост на натиск и огъване. Някои от изследваните физико-химични характеристики на получените образци са дадени в *табл. 4*.

ТАБЛИЦА 4. Характеристики на изследваните образци
TABLE 4. Characteristics of the samples tested

Показатели	Стойност
Относително тегло	2,99 [g/cm ³]
Киселиноустойчивост спрямо H_2SO_4	99,04%
Киселиноустойчивост спрямо HCl	97,12%
Водопоглътцаемост	не повече от 0,13%
Якост на натиск	623,2 [MN/m ²]
Якост на огъване	97,8 [MN/m ²]

Разработените материали са приложими в агресивна производствена среда за изработване и оборудване на съоръжения и инсталации за транспорт на суровини и провеждане на технологични процеси. Чрез прилагане на метода на леене с газово противоналягане са получени различни изделия: спирателни кранове, тънкостенни тръби ($\varnothing$ под 80 mm), подходящи за изграждане на тръбопроводни системи, детайли (работни колела) на помпени съоръжения за киселини, бъркалки, устойчиви в агресивна реакционна среда (различни течности, суспензии и др.), приложими в химическата промишленост и др.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвана е стимулираната кристализация при експериментални образци, получени на базата на базалтови състави (с произход находища от с. Вонеща вода и гр. Царево) и въвеждане на различни стимулатори на кристализация. При употреба на TiO_2 , CaF_2 , Cr_2O_3 и SiC не са постигнати удовлетворителни технологични резултати. Чрез въвеждане на MoSi_2 от 1 до 3% са получени продукти с необходимата микрокристална структура с преобладаваща кристална фаза авгит.

Физико-химичните характеристики на изделията, получени чрез отливане на стопилка по метода на леене с газово противоналягане във форми за прецизно леене, превъзхождат стойностите на показателите на различни лети каменни изделия, за които якостта на натиск и огъване не превишават 490 и 44,1 $[\text{MN}/\text{m}^2]$. Същевременно, продуктите се характеризират с висока киселинна- и алкалоустойчивост и ниска водопопиваемост.

Разработените състави и експериментално установените технологични условия позволяват получаване на технически продукти, приложими за експлоатация в химически агресивна среда, при въздействие на абразивни агенти. Материалите са подходящи за производство и оборудване на различни агрегати и системи, обезпечаващи провеждането на необходимите технологични процеси в металургичната и коксо-химичната промишленост: пневмотранспорт на флюси и други насипни суровини, хидротранспорт на агресивни течни реактиви към и от реакционни съдове (електролизни вани и др.), тръбна арматура, футеровка на реакционни съдове, облицовка на коксорампи и улеи за кокс към доменните пещи, циклони и скрубери за улавяне на прахови фракции в агломерационни производства.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторите изказват своята благодарност на Фонд „Научни изследвания“ към МОН за финансиране на научноизследователски проект (договор № КП-06-ОПР03/4 от 14.12.2018 г.), спечелен при Конкурс за финансиране на фундаментални научни изследвания по обществени предизвикателства – 2018 г.

REFERENCES

- [1] S. D. STOOKEY, Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice, *Ind. Eng. Chem.* (1959) 51 (7) 805–808.
- [2] D. R. UHLMANN, Crystallization and glass formation, *Journal of Non-Crystalline Solids* (1985) 73 (1–3) 585–592.
- [3] N. RIVIER, Theory of Glass, *Revista Brasileira de Física* (1985) 15 (4) 311–378.
- [4] D. A. KEEN AND R. L. MCGREEVY, Structural modelling of glasses using reverse Monte Carlo simulation, *Nature*, (1990) 344 423–425.
- [5] A. SHUGAR AND TH. REHREN, Formation and composition of glass as a function of firing temperature, Proc. XIX Int. Congr. Glass, Edinburgh, 1–6 July 2001, *Glass Technol.*, 43C, 2002, pp. 145–50.
- [6] J. DYRE, Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids, *Rev. Mod. Phys.* (2006) **78** 953–972.
- [7] R. P. WOOL, Twinkling fractal theory of the glass transition, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* (2008) **46** 2765–2778.
- [8] LESTER O. HEDGES, ROBERT L. JACK, JUAN P. GARRAHAN AND DAVID CHANDLER, Dynamic Order-Disorder in Atomistic Models of Structural Glass Formers, *Science* (2009) **323** (5919) 1309–1313.
- [9] IOANNIS M. KALOGERAS, HALEY E. HAGG LOBLAND, The nature of the glassy state: Structure and glass transitions, *Journal of Materials Education* (2012) 34 (3–4) 69–94.
- [10] M. I. OJOVAN, Ordering and structural changes at the glass-liquid transition, *J. Non-Cryst. Solids* (2013) **382** 79–86.
- [11] A. TAKADA, R. CONRADT AND P. RICHET, Residual entropy and structural disorder in glass: A review of history and an attempt to resolve two apparently conflicting views, *J. Non-Cryst. Solids* (2015) **429** 33–44.
- [12] T. V. TROPIN, JÜRN W. P. SCHMELZER AND V. L. AKSENOV, Modern aspects of the kinetic theory of glass transition, *Phys. Usp.* (2016) **59** 42–66.
- [13] A. S. ABYZOV, V. M. FOKIN, N. S. YURITSYN, A. M. RODRIGUES AND JÜRN W. P. SCHMELZER, The effect of heterogeneous structure of glass-forming liquids on crystal nucleation, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2017) **462** 32–40.

- [14] A. G. KOTLOVA, *Wr. Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry*, Moscow (1958) (in Russian).
- [15] A. A. LEONTEVA, *Proceedings of the Russian Mineralogical Society* (1943) 72 (in Russian).
- [16] A. I. TZVETKOV, Tr. 2nd Meeting on Experimental Mineralogy and Petrography, Moscow (1958) (in Russian).
- [17] G. H. BEALL AND H. L. RITTNER, Basalt glass-ceramics, *Am. Ceram. Bull.* (1976) 55 579–582.
- [18] M. COČIĆ, M. LOGAR, B. MATOVIĆ AND V. POHARC-LOGAR, Glass-Ceramics Obtained by the Crystallization of Basalt, *Science of Sintering* (2010) 42 383–388.
- [19] G. A. KHATER, A. ABDEL-MOTELIB, A. W. EL MANAWI AND M. O. ABU SAFIAH, Glass-ceramics materials from basaltic rocks and some industrial waste, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2012) 358 1128–1134.

SECONDARY CRYSTALLIZATION OF PETRURGICAL MATERIALS OBTAINED BY GAS COUNTER-PRESSURE CASTING

LYUBEN LAKOV, MARIETA GACHEVA*, BOJIDAR JIVOV
AND STANCHO YORDANOV

*Institute of Metal Science, Equipment and Technologies
with Hydro-and Aerodynamics Centre "Acad. A. Balevski",
Bulgarian Academy of Sciences,
67, Shipchenski Prohod Blvd, 1574 Sofia, Bulgaria,
e-mails: silicatchim@mb.bia-bg.com; mvgacheva@abv.bg;
stanchol4@abv.bg; b_jiv@abv.bg*

Abstract. The processes of stimulated crystallization in samples based on the basalt raw materials and the introduction of additives (TiO_2 , CaF_2 , MoSi_2 , Cr_2O_3 and SiC) are investigated. In compositions with content from 1 to 3% MoSi_2 , microcrystalline structure petrurgical materials and dominant crystalline phase augite are obtained. The physicochemical indicators of the samples produced by the gas counter-pressure casting method surpass the characteristics of a number of standard casted stone products. The materials are suitable for use in chemically aggressive and abrasive environments and are applicable for the manufacture and equipment of aggregates and installations in the metallurgical and coke-chemical industries.

Keywords: secondary crystallization, gas counter-pressure casting.

Received February 20, 2019