

КОМПОНОВКА РЕЦЕПТУР ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

5. Кардашов Д.А. Конструкционные клеи. М.: Химия, 1980. 287 с.
6. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 222 с.
7. Липатов Ю.С. Межфазовые явления в полимерах. Киев: Наукова Думка, 1980. 260 с.
8. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. Санкт-Петербург: Профессия, 2007. 239 с.
9. Пат. 2293099 С1 РФ, МПК C09K 3/10, C09D 5/34, C09D 163/00, C08K 3/00. /Ильясов С.Г., Лобанова

- А.А., Никонов А.И., Татаринцева О.С., Углова Т.К., Новоселова С.Н. (RU); заявл. 20.12.2005; опубл. 10.02.2007. – Бюл. №4.
10. Заявка № 2009125294/05(034952) Российская Федерация. / Углова Т.К., Новоселова С.Н., Татаринцева О.С., Ильясов С.Г., (RU); патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН), RU; заявл. 01.07.2009.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТЕКЛА НА СТОЙКОСТЬ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН К АГРЕССИВНЫМ СРЕДАМ

Д.Е. Зимин, О.С. Татаринцева

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения РАН

Представлены результаты исследований устойчивости базальтовых волокон различного химического состава в агрессивных средах. Предложен параметр для прогнозирования их химической стойкости в зависимости от содержания оксидов металлов в стекле. Показано, что наиболее достоверные результаты дает метод определения изменения прочности волокон после их химической обработки.

Ключевые слова: горные породы, стекло, базальтовые волокна, химический состав, потеря массы, прочность, кислото- и щелочестойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Применение горных пород для получения волокон различного назначения требует в первую очередь изучения влияния их химического состава на кислото- и щелочестойкость. Слабая кислотоустойчивость некоторых базальтовых волокон позволяет легко выщелачивать их и на этой основе создавать высокотемпературные материалы и адсорбенты [1]. Кислотоустойчивые волокна могут быть использованы в качестве армирующих материалов в производстве полимерных композитов со специальными свойствами [2]. Щелочестойкие волокна находят широкое применение для армирования цементов. Химическая стойкость к воздействию различных агрессивных сред делает эффективным использование волокон для фильтрации кислот, щелочей, горячих газов и др.

Исходя из этого, изучение влияния химического состава стекла на устойчивость базальтовых волокон к действию внешней среды приобретает важное практическое значение для выбора сырья (месторожде-

ния), пригодного для получения щелоче- или кислотостойкой продукции.

В литературе почти не нашли отражения систематические исследования зависимости химической стойкости силикатных волокон от состава стекла, в особенности, от сложных систем, к которым относятся базальтовые, в то время как сам факт такого влияния является общепризнанным. Нет и достаточных данных о роли каждого из оксидов при их взаимной замене в широких пределах, однако известно, что с увеличением в стекле кремнезема повышается устойчивость к агрессивным средам вырабатываемых из него стеклянных волокон. Оксиды кальция, магния, алюминия и железа также оказывают положительное действие на стойкость волокон, в то время как щелочные металлы значительно снижают ее. Легкое удаление щелочных оксидов из волокон указывает на то, что они слабо закреплены в структурной сетке стекла [3]. Результаты экспериментальных исследований, выполненных М.С. Аслановой [5], свидетельствуют о том, что оксиды железа в большей степени, чем Al_2O_3 , способствуют повышению кислотоустойчивости малоце-

лочных стекол типа базальтовых. Аналогичный эффект проявляется при замене СаО на MgO.

Волокна в агрессивных средах подвергаются коррозионному воздействию. Различают два вида взаимодействия агрессивной среды и волокна – химическое (выщелачивание) и растворение его в объеме внешней среды. Многие силикатные волокна растворяются в концентрированных горячих растворах щелочей, т.е. обладают низкой щелочестойкостью, повысить которую можно введением в стекло уплотняющих структуру волокон оксидов алюминия, железа, циркония и др.

Процесс выщелачивания характеризует, как правило, взаимодействие волокон с водой и кислотами. При выщелачивании в раствор переходят, главным образом, оксиды щелочных и щелочноземельных элементов, в результате чего на поверхности волокон образуется защитная кремнеземная пленка (пленка Милиуса-Гребенщикова) и процесс замедляется во времени. Переход от выщелачивания к растворению возможен при взаимодействии волокон с водой и кислотами в том случае, если стекло сильно обогащено щелочами и содержит мало кремнезема [5].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химический состав базальтовых стекол определяли рентгенофлуоресцентным методом с помощью многоканального рентгеновского спектрометра «СРМ-12», работой которого управляет вычислительный комплекс.

Химическую устойчивость волокон оценивали по потерям массы ($X_m = m_{обр}/m_{исх.}$) и прочности ($X_\sigma = \sigma_{обр}/\sigma_{исх.}$) после воздействия на них различных агрессивных сред – воды, 2N HCl и 2N NaOH. Для исследований брали массу волокон, обеспечивающую их общую поверхность 5000 см². Величину навески в граммах рассчитывали по формуле:

$$m = \pi d^2 l \rho / 4,$$

где d и l – диаметр и длина волокна, см; ρ – плотность стекла, г/см³, измеренная методом гидростатического взвешивания.

Волокна обрабатывали кипячением в течение 3 ч в 250 мл соответствующего реагента в колбе, соединенной с обратным холодильником, после чего переносили их на фильтр, промывали дистиллированной водой, высушивали до постоянной массы при температуре 110 °С и рассчитывали процент ее потери. Прочность элементарных волокон на разрыв σ определяли испытанием на специально разработанном и изготовленном

приборе, схема которого приведена на рисунке 1 [6].

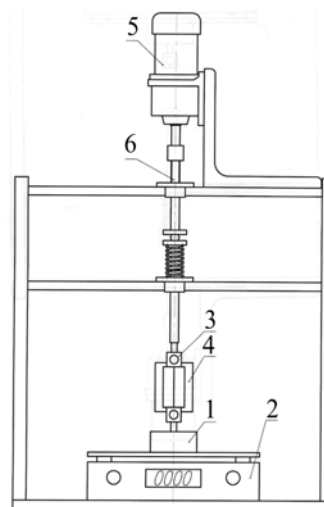


Рисунок 1. Схема прибора для определения разрывной нагрузки элементарных волокон: 1 – нижний зажим; 2 – весы; 3 – верхний зажим; 4 – рамка-держатель; 5 – мотор-редуктор; 6 – вал

Для проведения испытаний в бумажную рамку-держатель под микроскопом вклеивали волокно. После высыхания клея рамку с образцом волокна помещали в нижний зажим, установленный в центре весов, затем закрепляли ее в верхнем зажиме и при помощи ножниц прорезали боковые стенки рамки. Весы выставляли на ноль. После включения электродвигателя мотор-редуктора крутящий момент передается на вал, вращающийся со скоростью 0,3 об/мин, что соответствует скорости нагружения 2 г/с. При этом вал поднимает верхний зажим, а степень нагружения на волокно фиксируется на табло электронных весов. За истинное значение брали среднеарифметическое значение 20 испытаний. Прочность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = 4P \cdot 10^3 / \pi d^2,$$

где P – разрывная нагрузка, гс; d – диаметр элементарного волокна, мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объектами для исследований в настоящей работе выбраны волокна, полученные в лабораторных условиях на однофильной установке из расплавов горных пород, отличающихся химическим составом (таблица 1).

Из представленных в таблице 2 результатов видно, что у всех исследуемых волокон

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТЕКЛА НА СТОЙКОСТЬ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН К АГРЕССИВНЫМ СРЕДАМ

достаточно высокие показатели водостойкости, позволяющие отнести их к первому гидролитическому классу.

По кислотостойкости волокна условно подразделяются на три группы: растворяющиеся, выщелачивающиеся и относительно стойкие. К последним можно отнести волокна из подгорненского и караканского базальтов. Они имеют в своем химическом составе самое высокое содержание SiO_2 , низкое содержание оксидов щелочных и щелочноземельных металлов и не меняют свой цвет после обработки в 2N HCl, т.е. не растворяются и не выщелачиваются. Все это обуславливает небольшой процент потери массы. Вторую группу (выщелачивающиеся) представляют волокна из пород Васильевского, Берестовецкого, Марнеульского и Малетинского месторождений, имеющие более высокие потери массы после взаимодействия с ней. При наблюдении за выщелачиванием волокон под микроскопом установлено, что под воздействием кислоты оксиды железа переходят

в раствор, и выщелоченные поверхностные участки волокна обесцвечиваются, тогда как внутренние участки, не вступившие во взаимодействие с кислотой, остаются окрашенными. Это явление характерно для волокон из диабаз Васильевского и базальта Берестовецкого месторождений, обесцвечивание которых произошло частично. По мере развития процесса выщелачивания волокна из габбро Малетинского и базальта Марнеульского месторождений полностью обесцветились. При этом содержание оксида кремния в них значительно увеличилось (на 20...30 %), за счет чего повысилась температуростойкость (до 1100...1200 °C), что позволяет рекомендовать их в качестве высокотемпературной изоляции. При одинаковой концентрации оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в марнеульском стекле содержится SiO_2 и Al_2O_3 больше, чем в малетинском, но оксидов железа в нем меньше, поэтому и кислотоустойчивость выработанных из него волокон так же невелика.

Таблица 1

Химический состав базальтовых стекол

Наименование оксида	Содержание оксида, % масс.					
	Андезитобазальт (Подгорненское)	Базальт (Караканское)	Диабаз (Васильевское)	Базальт (Берестовецкое)	Базальт (Марнеульское)	Габбро (Малетинское)
SiO_2	53,23	52,92	49,25	50,63	51,50	48,11
Al_2O_3	18,13	15,48	16,28	14,73	17,10	14,70
TiO_2	1,18	1,72	1,91	2,59	1,60	2,33
MgO	4,32	4,03	4,01	5,15	5,80	5,47
CaO	8,24	7,88	8,10	8,06	8,20	10,69
(FeO+Fe ₂ O ₃)	10,32	13,04	15,43	15,12	9,20	13,85
MnO	0,16	0,24	0,26	0,18	0,14	0,21
(Na ₂ O+K ₂ O)	4,21	4,24	5,08	3,19	5,70	3,84
P ₂ O ₅	0,18	0,53	0,53	0,35	0,11	0,34
Mk	5,59	5,74	5,41	4,95	4,90	3,89
N _x	4,87	4,79	4,70	4,91	3,95	3,80

Таблица 2

Химическая устойчивость базальтовых волокон

Наименование породы (месторождение)	d, мкм	Значение показателя после обработки волокон в среде					
		H ₂ O		2N HCl		2N NaOH	
		X _m	X _σ	X _m	X _σ	X _m	X _σ
Андезитобазальт (Подгорненское)	10,1	0,995	1,09	0,88	0,81	0,85	0,66
Базальт (Караканское)	6,3	0,997	1,10	0,90	0,78	0,78	0,64
Диабаз (Васильевское)	10,6	0,995	1,07	0,76	0,53	0,91	0,44
Базальт (Берестовецкое)	11,4	0,993	1,08	0,78	0,47	0,89	0,41
Базальт (Марнеульское)	8,4	0,996	1,05	0,61	0,15	0,77	0,39
Габбро (Малетинское)	9,4	0,996	1,03	0,52	0,08	0,84	0,42

Щелочестойкость всех исследуемых волокон достаточно высока (потери массы после обработки их 2N NaOH составляют (10...20 %), однако и здесь можно проследить зависимость ее от содержания оксидов, со-

гласно которой они составляют следующий ряд: васильевское, берестовецкое, подгорненское, малетинское, марнеульское, караканское.

Сравнивая данные по химической устойчивости, определенными разными методами (таблица 2), можно сделать вывод, что только для волокон из марнеульского базальта потери массы и прочности во всех средах соответствуют друг другу, в остальных случаях потери массы мало связаны с потерей прочности.

Для предварительной оценки химической устойчивости волокон в производственной практике пользуются модулем кислотности M_k , рассчитываемым из соотношения кислот и основных оксидов металлов (% масс.) в породе или стекле:

$$M_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}.$$

Чем выше M_k исходного сырья, тем больше устойчивость волокон в агрессивных средах.

Однако полученные экспериментальные данные (таблица 1, 2) не позволяют считать это утверждение бесспорным. Дело в том, что приведенная классическая формула расчета M_k не учитывает влияния других оксидов, содержащихся в базальтовых стеклах, и, в первую очередь, оксидов железа и щелочных металлов. Поэтому нами предпринята попытка вывести более точный параметр для прогнозирования устойчивости волокон к агрессивным средам по химическому составу сырья:

$$N_x = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}{CaO + MgO + K_2O + Na_2O}.$$

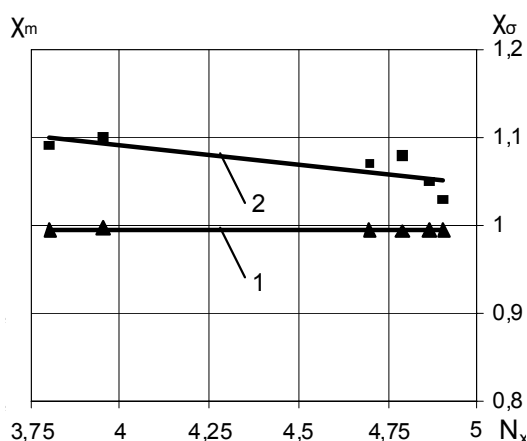


Рисунок 2. Зависимость водостойкости волокон, определенной по потерям массы (1) и прочности (2), от соотношения оксидов металлов в стекле

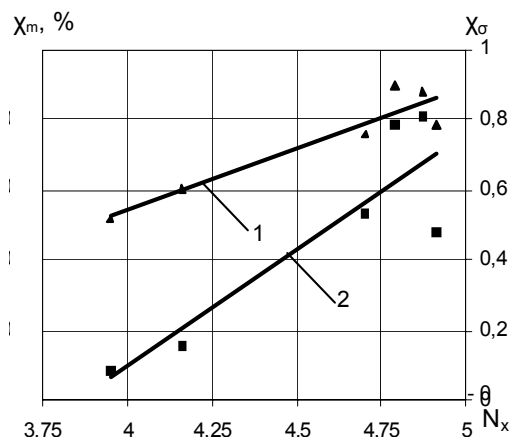


Рисунок 3. Зависимость щелочестойкости волокон, определенной по потерям массы (1) и прочности (2), от соотношения оксидов металлов в стекле

На рисунках 2-4 представлены зависимости, характеризующие работоспособность предложенного параметра.

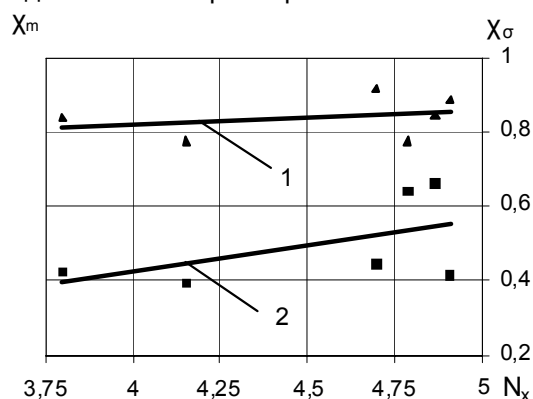


Рисунок 4. Зависимость кислотостойкости волокон, определенной по потерям массы (1) и прочности (2), от соотношения оксидов металлов в стекле

После 3-х часового кипячения в воде масса образцов во всем исследуемом интервале значений N_x остается практически постоянной (рисунок 2), тогда как прочность волокон претерпевает изменения, следовательно параметр χ_σ дает более достоверные сведения о водостойкости.

Из рисунков 3 и 4 также видно, что потери по прочности в большей степени характеризуют стойкость базальтовых волокон к щелочам и кислотам, чем потери по массе. Точность выбранного параметра можно повысить, если знать в каких формах находится железо в стекле – окисной (Fe_2O_3), являясь стеклообразователем, или закисной (FeO), выступая как модификатор, и соотношение между ними. В данной работе все железо мы

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТЕКЛА НА СТОЙКОСТЬ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН К АГРЕССИВНЫМ СРЕДАМ

принимали в высшей степени окисления (Fe^{3+}), повышающее прочность и химическую стойкость базальтовых волокон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования установлено, что химическая стойкость базальтовых волокон зависит от содержания оксидов металлов в стекле и их соотношения. Предложен параметр для прогнозирования химической устойчивости, учитывающий взаимное влияние SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O . Показано, что потери массы могут лишь косвенно характеризовать устойчивость волокон в агрессивных средах. Более точную оценку химической стойкости волокон дают результаты изменения их прочностных свойств после воздействия кислот и щелочей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черняк М.Г. Непрерывное стеклянное волокно. Основы технологии и свойства. – М.: Химия, 1965. – 320 с.
2. Зимин Д.Е. // Сб. докл. II Всеросс. науч.-технич. конф. молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов», г. Бийск: Изд-во БТИ АлтГТУ, 2008. – С. 72-77.
3. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 412с.
4. Асланова М.С. // Стекло и керамика. – 1969. – № 3, – С. 12-15.
5. Галушкин А.П., Крыськов В.И. // В кн. Структура, состав, свойства и формование стеклянного волокна / Под ред. Аслановой М.С. – ч. II. – 1969. – С. 146.
6. Зимин, Д.Е. // Сб. докл. I Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Технология и оборудование химической, биологической и пищевой промышленности». Бийск: Изд-во АлтГТУ, 2008. – С. 51-54.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРЕРЫВНЫХ ВОЛОКОН ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ

Н.Н. Ходакова, Д.Е. Зимин, О.С. Татаринцева

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения РАН

Представлены результаты экспериментальных исследований физико-химических параметров синтезированных методом восстановительного плавления шихты из долерита и известняка базальтовых стекол, отличающихся суммарным содержанием оксидов двух- и трехвалентного железа. Показано, что с уменьшением концентрации оксидов железа в расплаве способность его к непрерывному волокнообразованию снижается, а волокна теряют прочность.

Ключевые слова: горные породы, синтетические базальты, восстановительное плавление, обезжелезные расплавы, вязкость, кристаллизационная и смачивающая способности, температурный интервал выработки волокон, прочностные характеристики волокон.

ВВЕДЕНИЕ

В качестве исходного однокомпонентного сырья для производства базальтовых волокон используются горные породы различных месторождений: габбро, амфиболиты, андезиты, диабазы, базальты и др. Все они относятся к породам базальтоидного типа, отличаются минералогическим составом и имеют сходный химический состав. Следует, однако, отметить, что, если для получения штапельных волокон (базальтовой ваты) пригодны большинство магматических пород, то для формования непрерывных волокон,

обладающих уникальными свойствами – высокой прочностью, устойчивостью к огню, кислотам и щелочам, влагостойкостью и долговечностью, используется очень ограниченный их перечень. Поэтому поиск сырья для производства непрерывных волокон, безусловно, является актуальной задачей.

Статистическое изучение химического состава базальтов разных типов показало, что они содержат в среднем от 3 % до 5 % Fe_2O_3 и от 6 % до 9 % FeO . Свежие, не измененные вторичными процессами базальты обычно содержат гораздо больше FeO , чем Fe_2O_3 , что объясняется образованием пород