

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

на таких глубинах Земли, где господствует восстановительная среда при низком парциальном давлении кислорода. Изверженный расплавленный базальт на воздухе, где парциальное давление кислорода (0,2 атм.) значительно выше, чем в глубине Земли, быстро окисляется, в результате чего увеличивается содержание Fe_2O_3 и уменьшается FeO . При этом суммарное их содержание практически не изменяется [1]. Процесс окисления базальтового расплава изменяет его физико-химические свойства. Поскольку в силикатных расплавах Fe_2O_3 служит сеткообразователем, а FeO – модификатором, повышение содержания окисного железа при снижении закисного увеличивает вязкость расплава, являющуюся основным критерием его производных свойств.

В результате окисления в зависимости от времени выдержки на воздухе вязкость базальта в расплавленном состоянии возрастает сильнее, чем даже при снижении температуры, из чего следует, что для вытяжки тонкого непрерывного волокна предпочтительны породы с низким содержанием оксидов железа. К тому же, базальтовые расплавы, содержащие Fe^{+2} , взаимодействуют с платинородиевыми сплавами, из которых изготавливают оснастку для получения непрерывных волокон. Это приводит к «затеканию» фильерного поля, ограничивает температурный интервал выработки волокон и ускоряет износ дорогостоящего оборудования. Поскольку базальтовое сырье с низким содержанием железа есть не во всех регионах России, представляется перспективным применение низкожелезистых стекол, синтезированных способом восстановительного плавления горных пород и промышленных отходов с предварительным выделением из них железа в виде металла [2]. Исходя из этого, в настоящей работе исследована возможность использования в производстве тонких непрерывных волокон силикатных расплавов, полученных в процессе восстановительного плавления шихты, содержащей долерит и известняк в соотношении 80:20.

В зависимости от заданного времени выдержки расплава при температуре 1500 °С в промышленной рудотермической печи изменялась концентрация оксидов железа в стекле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основным критерием, определяющим склонность минерального сырья к непрерывному волокнообразованию, является рабочий интервал вязкости (температуры) расплава,

нижний предел которого ограничен температурой, при которой образуются кристаллы, а верхний – температурой, при которой происходит растекание расплава по фильерному питателю.

Вязкость измеряли с помощью цифрового ротационного вискозиметра РВЦ-К90Р4, принцип действия которого сводится к измерению времени прохождения угла закрученной пружины, помещенной между приводным валом и внутренним цилиндром, деформирующим расплав, находящийся между неподвижным внешним и вращающимся с постоянной скоростью внутренним цилиндром. Для проведения измерений навеску стекла массой 100 г помещали в платинородиевый тигель (внешний цилиндр), устанавливали его на закрепленную в камере вертикальной трубчатой печи подставку и нагревали до 1350 °С, после чего в тигель с расплавленным стеклом опускали внутренний цилиндр и продолжали нагрев до 1450 °С, периодически перемешивая расплав вращением внутреннего цилиндра. Измерение вязкости проводили в интервале температур от 1450 °С до 1200 °С (через 50 °С) после изотермической выдержки расплава в течение 30 мин при каждой заданной температуре для установления равновесия. За конечный результат принимали среднеарифметическое значение вязкости, рассчитанное по трем показаниям на электронном табло вискозиметра. Относительная погрешность измерения составляет 5 % при доверительной вероятности 0,95.

Критерием степени смачиваемости расплавами твердого тела является краевой угол смачивания. Наиболее распространенный метод его определения сводится по существу к просмотру охлажденной вместе с платиновой, керамической или иной пластинкой капли стекломассы на проекционном аппарате [3]. Краевой угол смачивания базальтовыми расплавами платинородиевого сплава измеряли в интервале температур от 1200 °С до 1350 °С по следующей схеме. С помощью специального приспособления из порошка стекла изготавливали таблетки диаметром 5 мм и высотой 3 мм (по 3 на каждую температуру), помещали их на платинородиевой фольге в предварительно нагретую до заданной температуры печь и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. После охлаждения образцы устанавливали в проекционный аппарат, где на проекции капли транспортом замеряли краевой угол смачивания в четырех точках ее окружности. Абсолютная погрешность измерения составляла ± 5 %.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРЕРЫВНЫХ ВОЛОКОН ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ

Кристаллизационную способность оценивали методом принудительной кристаллизации [4], отличающимся простотой и позволяющим достаточно быстро получить необходимые результаты. Для этого порошок из исследуемого стекла, просеянный через сито 02, массой 10 г помещали в платиновую лодочку-кристаллизатор, которую устанавливали в градиентную горизонтальную печь с камерой длиной 500 мм, предварительно нагретую до 1400 °С. Обмотка камеры печи устроена так, что в ее центре создается максимальная температура, постепенно снижающаяся к краям до температуры размягчения базальтового стекла. В центре печи расположена термопара, имеющая обратную связь с нагревателем. Постоянство температуры в центральной части печи создает и постоянство температурного градиента в ней, не превышающего 3 °С на 1 мм длины. Кристаллизатор с порошком из стекла выдерживали в печи в течение трех часов, затем извлекали и быстро охлаждали. Под микроскопом определяли область, в которой кристаллы в расплаве отсутствуют, а по градуировочному графику находили температуру верхнего предела кристаллизации $T_{впк}$, характеризующую нижнюю границу температурного интервала выработки волокна $T_{ивв}$. За результат измерений принимали среднеарифметическое значение определения $T_{впк}$ на двух образцах с погрешностью $\pm 5\%$.

Температурный интервал выработки волокон определяли на однофильной лабораторной установке, включающей в себя вертикальную электрическую печь с платиноводиевым нагревателем и камерой из алундовой керамики емкостью 1 л, в дне которой вырезано отверстие, наматывающее устройство с регулируемой скоростью вращения барабана и платиновый тигель объемом 100 мл с фильерой диаметром 4 мм. В процессе исследования фиксировали нижнюю температуру интервала выработки волокна, при которой расплав свободно протекает через фильеру, и волокно удаётся заправить на барабан намоточного устройства, и верхнюю, при которой расплав начинает растекаться по фильерному полю, проходя с шагом в 10-15 °С.

Диаметр волокон d измеряли с помощью микроскопа БИОЛАМ-И при 1000-кратном увеличении.

Прочность при растяжении σ_p элементарных непрерывных волокон определяли на динамометре весового типа, основными элементами которого являются электромеханические стационарные весы Sartorius MG 1502

(верхний предел взвешивания – 2 кг, погрешность взвешивания $\pm 0,01$ г), мотор-редуктор, состоящий из жесткосоединенных муфтой двигателя ДСМ 375-П-220 и редуктора, верхний и нижний зажимы для закрепления образцов и вал, который служит для вертикального перемещения верхнего зажима.

Для проведения испытаний в бумажную рамку-держатель, представляющую собой квадрат с двумя прямоугольными отверстиями 5x10 мм, под микроскопом клеивали волокно так, чтобы длина его рабочего участка составляла 10 мм. После высыхания клея рамку с образцом 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 брали среднеарифметическое значение 10 испытаний. Прочность рассчитывали по формуле:

$$\sigma_p = 4P/\pi d^2,$$

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение концентрации оксидов железа в силикатном расплаве зависит от времени восстановления. Пробы расплава отбирали через разные промежутки времени восстановления τ_v и охлаждали в режиме термоудара (сливом в воду).

Химический состав стекол, определенных аналитическими методами, представлен в таблице 1, из которой видно, что с увеличением времени восстановительного плавания содержание оксидов железа в пробах стекла снижается, приводя к перераспределению концентраций других элементов.

Модуль кислотности, рассчитанный из соотношения основных и кислых оксидов ($M_k = SiO_2 + Al_2O_3 / CaO + MgO$), для синтезированных составов находится в пределах 1,68-1,94, что значительно ниже рекомендованных значений этого параметра для стекла, из которых вырабатываются непрерывные волокна.

Основные физико-химические свойства синтезированных стекол представлены в таблице 2 в сравнении с параметрами, характерными для большинства расплавов, получаемых из природного сырья – базальтов.

Таблица 1

Химический состав стекол

$\tau_{\text{в}}$, ч	Содержание оксидов, % масс.									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _x O _y	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
0	43,02	13,35	9,73	22,78	7,40	0,20	2,30	0,75	0,30	0,15
74	44,14	15,53	4,91	24,61	6,10	0,17	2,99	0,64	0,64	0,10
122	43,58	16,19	2,40	24,64	8,00	0,17	2,85	0,56	0,62	0,10
200	44,65	14,72	0,30	29,02	6,30	0,35	1,55	0,54	0,35	-

Примечание: Fe_xO_y – суммарное содержание оксидов железа (Fe₂O₃+ FeO)

Таблица 2

Свойства расплавов синтезированных стекол и базальта

Наименование параметра	Значение параметра				
	для стекол с содержанием Fe _x O _y , %				для базальтового стекла
	9,73	4,91	2,40	0,30	
Вязкость, Па·с, при T, °C:					
1450	1,24	1,52	1,70	1,87	7,80
1400	1,45	2,05	2,35	2,70	13,0
1350	2,10	3,24	3,54	4,14	23,0
1300	2,95	4,80	5,07	7,27	41,0
1250	4,93	7,75	9,60	12,82	77,0
1200	8,43	14,90	19,30	19,97	-
Краевой угол смачивания, град, при T, °C:					
1200	85,5	83,2	86,0	83,0	86,5
1225	85,0	80,0	84,0	79,5	21,3
1250	22,5	27,9	32,5	61,5	17,7
1275	21,5	23,8	30,3	38,1	15,0
1300	21,1	20,5	29,5	35,8	13,0
1325	21,0	20,0	29,0	31,3	6,0
Температура верхнего предела кристаллизации, °C	1220	1210	1212	1205	1240

Из таблицы 2 видно, что с увеличением суммарного содержания оксидов железа в стекле вязкость расплава уменьшается во всем исследуемом температурном диапазоне. Особенно сильно эта зависимость проявляется при низких температурах. В соответствии с литературными и полученными нами экспериментальными данными [1, 5], непрерывные волокна стабильно формируются из расплавов с вязкостью 10-20 Па·с. У исследуемых расплавов такой уровень вязкости достигается в интервале 1200-1250 °C, что позволяет говорить о снижении температуры переработки их в волокно, а следовательно, и о снижении энергозатрат. Низкое содержание оксидов железа обуславливает пониженную по сравнению с базальтовыми смачивающую способность синтезированных стекол: полное растекание их по платинородиевой пластине происходит при температурах на 50-75 °C выше, чем у большинства расплавов горных пород. Низкая растекаемость, как правило, положительно сказывается на расширении температурного интервала выработки волокон, однако в слу-

чае исследуемых стекол температуру верхнего его предела будет определять не краевой угол смачивания, а рабочая вязкость.

Положительным фактором, влияющим на $T_{\text{ивв}}$, является и низкая температура верхнего предела кристаллизации у исследуемых стекол.

Несмотря на хорошие выработочные свойства синтезированных стекол, формование из них непрерывных волокон вызвало определенные трудности. По-видимому, во время восстановительного плавления произошло чрезмерное восстановление расплава шихты с образованием частиц металлического железа, которое мешает формованию волокон. Присутствующие в стеклах мельчайшие частицы его оседают на дно тигля и закупоривают фильерное отверстие. Кроме того, мелкие включения металлического железа также в свою очередь инициируют процесс восстановления расплава. В восстановительной атмосфере образуется катион Fe²⁺, который разрушает кремнекислородные комплексы, снижая тем самым вязкость расплава.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРЕРЫВНЫХ ВОЛОКОН ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ

При повторном плавлении стекла в процессе получения базальтового непрерывного волокна в окислительной среде происходит окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} и в этом случае кристаллизуется магнетит, имеющий довольно высокую температуру плавления (1540 °С), что может приводить к обрывности волокна, ухудшая его формование. Однако восстановления кремнекислородных комплексов не происходит, что сказывается на прочностных характеристиках волокон.

Обезжелезные расплавы повторно кипят, что способствует повышению обрывности волокна, кроме того, на их поверхности наблюдается большое количество дефектов и включений (рисунок 1). Температурный интервал выработки волокон у расплавов с содержанием оксидов железа 4,91 % и 9,73 % составил 30 °С и 50 °С соответственно, а у расплавов с более низким содержанием он практически отсутствует.

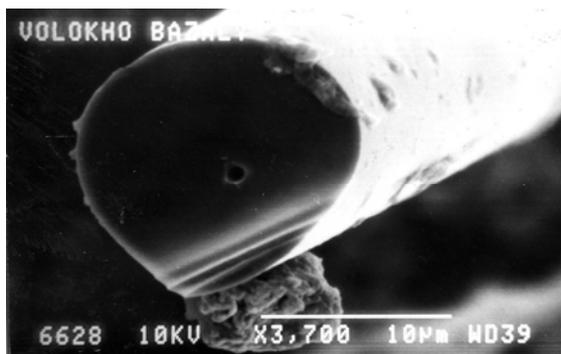


Рисунок 1. Микрофотография элементарного волокна, полученного из расплава с 2,40 % Fe_xO_y

В таблице 3 приведены прочностные характеристики элементарных волокон, полученных из синтезированных стекол при различных температурах и скорости намотки 1830 м/мин.

Помимо влияния масштабного фактора на прочность волокон прослеживается явная тенденция снижения ее с уменьшением Fe_xO_y в расплаве. Так как катионы железа могут встраиваться в структуру стекла, т.е. являются сеткообразователями, мы предполагаем, что удаление их из структуры приводит к ослаблению прочностных характеристик волокна. Структура волокна становится менее плотной, в ней появляются ослабленные участки, по которым происходит обрыв при формовании.

Таблица 3

Влияние температуры расплава на диаметр и прочностные характеристики волокон

Fe_xO_y , %	Т, °С	Значения показателя		
		$d \cdot 10^{-3}$, мм	$P \cdot 10^{-3}$, кгс	σ_p , кгс/мм ²
9,73	1300	13,4	18,8	133,4
	1320	12,8	20,0	155,6
	1330	12,6	21,1	169,4
	1350	12,1	22,3	195,9
4,91	1300	16,0	19,2	95,5
	1320	15,3	18,7	102,0
	1330	15,0	18,6	105,1
2,40	1300	15,3	12,5	68,0
0,30	1300	21,3	20,6	57,8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что для получения непрерывных волокон мало избавиться от оксидов железа в расплаве, необходимо для получения прочного непрерывного элементарного волокна восстановить правильную структуру стекла.

Низкие вязкость, кристаллизационная и смачивающая способности делают расплавы синтетических базальтов перспективными с экономической точки зрения, так как процесс получения волокон, как правило, очень энергоемкие. Получение волокон с использованием синтетических базальтов может проходить при значительно более низких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кутолин В.А., Широких В.А. // Сб. докл. V Всерос. науч.-практ. конф. «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья», Белокураха, М.: ЦЭИ «Хим-маш», 2005. – С. 31-37.
2. Тютюнник А.А., Зибров В.М., Шабанов В.Ф., Павлов В.Ф. // Сб. докл. VI Всерос. науч.-практ. конф. «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья», Белокураха, М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2006. – С. 9-14.
3. Практикум по технологии стекла и ситаллов / Под ред. Н.М. Павлушкина. Авторы: Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходановская Р.Я. М.: Изд-во литературы по строительству, 1970. – 232 с.
4. Технология стекла / Под ред. И.И. Китайгородского. М.: Госстройиздат, 1969. – 624 с.
5. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф., Горобинская В.Д. // Стекло и керамика. – 1983. – № 9. – С. 14-16.