

УО «Белорусский государственный технологический университет»

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

по дисциплине

ТЕХНОЛОГИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 06 «Технология стекла и ситаллов»

Лектор доцент кафедры технологии
стекла и керамики Папко Л.Ф.

Факультет химической технологии и техники
Кафедра технологии стекла и керамики
Курс (курсы) У
Семестр 9

Минск 2016

Введение

Стекланным волокном называют искусственное волокно, изготовленное различными способами из расплавленного стекла.

Различают два вида стекланных волокон: непрерывное (длиной в тысячи метров) и штапельное, состоящее из коротких отрезков длиной 0,1–50 см. Диаметр волокон может изменяться от 0,5 мкм (микротонкое волокно) до 20 мкм и выше.

Непрерывное волокно представляет собой комплексную нить, состоящую из элементарных волокон диаметром от 3 до 23 мкм. Для текстильной переработки применяют волокна диаметром 3–14 мкм.

Способность стекломассы вытягиваться в нити была известна египтянам и финикийцам еще за 2000 лет до н. э. Но лишь в XVIII веке впервые удалось вырабатывать из стекла текстильные нити. Во Франции сохранилась мебель того времени с вышивкой из стекланных нитей. Впервые изготовление текстильных изделий из стекланных нитей было осуществлено в 1893 г. в США фирмой Либби Глас (Libbey Glass), изготовившей для одной актрисы платье из стеклальной ткани.

До начала XX века производство стеклального волокна не носило промышленного характера. Получаемые волокна отличались неправильной формой и большой толщиной (наименьший диаметр 25 мкм), в связи с чем не могли отвечать требованиям, предъявляемым к сырью для текстильной переработки. Ткани из подобных волокон получались слишком тяжелые и ломкие, они разрезались с большим трудом и вызывали раздражение кожного покрова. Создание во время войны 1914–1918 гг. промышленности стеклального волокна в Германии было вызвано необходимостью найти заменитель асбеста. В 1915 г. в Дюссельдорфе был построен завод, на котором выработка волокна производилась вручную. Из стеклального волокна изготовлялись кисточки для нанесения едких жидкостей, сепараторы аккумуляторных батарей, фильтровальные и теплоизоляционные материалы.

Быстрое развитие производства стеклального волокна произошло в Америке, где новый вид материала нашел особенно широкое применение в качестве электроизоляции в электромашиностроении. В 1933 г. Оуэнсом (Owens) был взят патент на производство непрерывного относительно тонкого стеклального волокна диаметром порядка 5 мкм, способного подвергаться машинной текстильной переработке.

В 40-х годах организовывается первое промышленное предприятие по производству непрерывного стекловолкна в г. Гусь-Хрустальный на заводе «Стекловолокно». В 1957 г. было основано Полоцкое ПО «Стекловолокно». Это предприятие стало вторым на территории бывшего Советского Союза, которое освоило технологию производства стекловолкнистых материалов. Сейчас ОАО «Полоцк-Стекловолокно» – одно из ведущих предприятий по производству стекловолкна на территории СНГ. Предприятие постоянно находится в сотрудничестве со своими потребителями, ведет разработку новых видов продукции.

В настоящее время организовано производство теплоизоляционных материалов на основе стеклальной ваты на ОАО «Стеклозавод «Неман».

1. Технология непрерывного стекловолокна

1.1. Области применения стеклянного волокна и изделий на его основе

Стеклянные волокна различного химического состава обладают ценными свойствами – негорючестью, стойкостью к коррозии, высокой прочностью, высокими диэлектрическими и теплофизическими свойствами, что позволяет их применять в различных областях техники.

Крученые стеклонити применяются при производстве тканей, лент и сеток различного назначения (электроизоляционного, строительного, конструкционного); в качестве электроизоляционной обмотки проводов и кабелей, стартеров и трансформаторов; в качестве армирующего наполнителя стеклопластиковых изделий, стеклохолстов. Линейная плотность стеклонитей изменяется от 3,4 до 300 текс, диаметр элементарного волокна – 4–13 мкм. Линейной плотностью комплексной нити является масса нити длиной 1 км, выраженная в единицах текс (T).

Ровинг представляет собой некрученую пряжу, состоящую из одной (директ-ровинг) или нескольких комплексных нитей. Линейная плотность директ-ровингов составляет от 200 до 2400 текса, диаметр волокна – от 11 до 23 мкм.

Ровинг используется для производства тканых материалов, а также для получения рубленого волокна. Волокно рубленое используется для производства теплоизоляционных матов, в качестве наполнителя при производстве стеклопластиковых изделий.

Электроизоляционные материалы. Стеклоткани применяются при изготовлении ламинатов, из которых затем производятся печатные платы. Стеклопластиковые изделия на основе электроизоляционных материалов по электроизоляционным и механическим свойствам превосходят все материалы из органических волокон, могут эксплуатироваться в условиях повышенной влажности, высокой температуры – до 350°C.

Строительные материалы. Ткани используются в качестве основы рулонных кровельных материалов, применяемых для устройства кровель, гидроизоляции бетонных резервуаров, гидроканалов, мостов, фундаментов и подземных конструкций.

Строительные стеклосетки предназначены как для наружных, так и внутренних работ: для армирования штукатурки, в системах тепловой изоляции зданий и сооружений, для заделки трещин, швов на потолках, стенах при проведении ремонтных работ и т. п.

Теплоизоляционные материалы. Данные материалы имеют рабочий диапазон температур от –80 до +350°C. Нетканые материалы представляют собой холст из хаотически расположенных волокон, скрепленных многократным иглопрокалыванием либо прошитых стеклонитью. Иглопробивные материалы используются в качестве изоляции духовок газовых плит, паровых котлов, турбин, оборудования, коммуникаций, трубопроводов, а также как шумоизоляция. Рулонные стеклопластики используются в качестве покровного слоя при теплоизоляции труб и оборудования.

Для изготовления теплоизоляционных материалов широко используются штапельные волокна, которые в процессе изготовления формуют в виде ваты, матов, холстов, плит, скрепляемых органическими и неорганическими связующими.

Конструкционные стеклоткани применяются в качестве армирующего материала при изготовлении стеклопластиков.

Стеклопластики используются в производстве деталей корпусов автомобилей, яхт, катеров, летательной техники; различных конструкций всевозможных профилей; химических емкостей, аппаратов, трубопроводов и т. д.

Нетканые материалы и ткани, выпускаемые на основе полого волокна, применяются в качестве армирующего материала в производстве облегченных стеклопластиков, которые используются в летательной технике, спортивном машиностроении и судостроении, игровых конструкциях.

Кремнеземные материалы являются хорошей высокотемпературной изоляцией и могут длительно использоваться при температуре свыше 1000 °С. Изделия из кремнеземного стекла чрезвычайно инертны к большинству химических реагентов, стойки к органическим и минеральным кислотам любых концентраций даже при повышенной температуре (за исключением плавиковой, фосфорной, соляной) и слабым щелочам, расплавленным металлам (кроме Mg, Na, Si). Обладают высокой химической стойкостью к воде и пару высокого давления, способны поглощать влагу, но не расщепляются в присутствии воды, стабильны в вакууме.

Данные материалы применяются в качестве заменителей асбеста и используются в различных отраслях промышленности: нефтеперерабатывающей, авиакосмической промышленности, в металлургии и судостроении, автомобилестроении, атомной энергетике.

Ткани кремнеземные используются для изготовления сварочных покрывал, противопожарных полотнищ, экранов и штор, кожухов в качестве теплового барьера для защиты оборудования, высокотемпературная изоляция печей, турбин.

Сетки кремнеземные применяются в качестве фильтровального материала для очистки расплавов черных и цветных металлов при их заливке в литейные формы.

1.2. Составы и свойства стекол для производства непрерывного волокна

Большинство марок стекловолокна получили свое название благодаря специфическим свойствам:

E (electrical) – низкая электрическая проводимость;

S (strength) – высокая прочность;

C (chemical) – высокая химическая стойкость;

A (alkali) – высокое содержание щелочных металлов, известково-натриевое стекло;

D (dielectric) – низкая диэлектрическая проницаемость;

AR (alkali resistant) – высокая щелочестойкость.

Для электрической изоляции применяется только бесщелочное алюмосиликатное или алюмоборосиликатное стекловолокно. Для конструкционных стеклопласти-

ков, как правило, используют бесщелочное магнийалюмосиликатное или алюмоборосиликатное стекловолокно.

Механические характеристики стекловолокон напрямую зависят от метода производства, химического состава стекла, температуры и окружающей среды. Самую большую прочность имеют непрерывные стекловолокна из бесщелочного и кварцевого стекла. Повышенное содержание щелочей в исходном стекле значительно снижает прочность стекловолокон.

Стекло А. Более 40 лет назад значительное количество волокна изготавливалось из натрийкальцийсиликатного стекла. Стекло А также называют листовым, так как его почти всегда вырабатывали путем переплава отходов производства листового стекла. Этот состав характеризуется малой химической стойкостью к воде и щелочным средствам, низкой прочностью. Стекло А нельзя применять в качестве диэлектрического материала. Однако это стекловолокно дешевле других видов стеклянного волокна, и его можно использовать как наполнитель для стеклопластиков, когда к ним не предъявляются специальные требования.

Стекло С. Стекловолокно типа С разработано для использования в тех областях техники, где материал контактирует с агрессивными средами, главным образом с кислотами.

Стекло Е. Почти 90% всех стеклянных волокон, которые выпускаются сегодня в мире, – это стекловолокно марки Е. В настоящее время используется два типа стекловолокон марки Е. В большинстве случаев Е-стекло содержит 5–9 мас. % оксида бора. Современные экологические нормы в США и Европе запрещают выброс бора в атмосферу. В то же время улетучивание соединений бора в процессе варки составляет от 7 до 15 мас. %. Современные предприятия вынуждены устанавливать у себя дорогие системы фильтрации.

Стекловолокно марки Е получают на основе системы $MgO-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$. Содержание оксида кремния в борсодержащих стеклах марки Е составляет 52–56 мас. %, содержание оксида алюминия – 12–15 мас. %. Содержание оксида кальция отличается незначительно и составляет 21–23 мас. %. Содержание оксида магния в стекле варьируется от десятых долей процента до 4 мас. %.

Температура получения волокон из борсодержащего Е-стекла составляет 1140–1185°C.

В качестве альтернативы получают Е-стекла, не содержащие бора, например, волокно Advantex фирмы Owens Corning Corp. Они содержат, мас. %: SiO_2 – 59–60; Al_2O_3 – 12–15; CaO – 22–23; MgO – 3–4. Температура формования волокна из Е-стекла данного типа составляет 1250–1260°C. Более высокая температура получения экологически чистых стеклянных волокон приводит к росту потребления энергоресурсов.

Механические свойства обоих видов волокон на основе Е-стекла почти одинаковы. Прочность на разрыв составляет 3100–3800 МПа, однако модуль упругости у волокон без оксида бора выше (80–81 ГПа), чем у обычных волокон (76–78 ГПа). Основным отличием стекловолокон марки Е без бора является более высокая кислотостойкость.

Стекло S. В состав этого стекла входит, мас. %: SiO_2 – 55–65; Al_2O_3 – 12–27; MgO – 4–20; CaO – 0–9. Благодаря высокому содержанию тугоплавких оксидов S-стекло имеет очень высокую температуру размягчения – до 1050°C . Прочность волокон при комнатной температуре составляет 4500–4800 МПа, модуль упругости – 86–87 ГПа.

Производство высокопрочных и высокомодульных стекловолокон – трудный и дорогостоящий процесс, так как эти стекла требуют высоких температур варки и выработки. Вследствие этого использование стеклянного волокна типа S ограничено такими областями, как авиа- и ракетостроение, военная промышленность.

Стекло AR. Щелочестойкие стекла выпускают на основе системы Na_2O – ZrO_2 – SiO_2 . Содержание дорогого оксида циркония в них составляет 15–23 мас. %, а для снижения температуры варки и вязкости стеклорасплава добавляют значительное количество оксидов щелочных металлов, чаще всего Na_2O в количестве 18–21 мас. %.

Тугоплавкие составы значительно усложняют технологию производства волокна. Кроме того, цирконийсодержащее сырье дефицитно и дорого для изготовления массовой продукции. Температура получения волокон из AR-стекла составляет 1280 – 1320°C .

Прочность на разрыв волокон на основе AR-стекла составляет около 1500–1700 МПа, модуль упругости 72–74 ГПа.

Основная область применения волокон на основе AR-стекла – армирование цементов и бетонов.

Стекло D. Стекловолокно с низкими показателями диэлектрической проницаемости используется в электронной промышленности. Содержание оксида кремния в таких стеклах достигает 74–75 мас. %, оксида бора – до 20–26 мас. %. Из-за высокой стоимости, сложности процесса получения и высокой летучести оксида бора волокна из D-стекла в настоящее время изготавливают только мелкосерийными партиями.

Кварцевое и кремнеземное стекло. Сверхчистые кварцевые волокна (содержание SiO_2 около 99,9 мас. %) имеют температуру размягчения 1667°C и могут длительно эксплуатироваться при температуре до 1200°C . Прочность волокон составляет 4000 МПа. Кварцевые волокна имеют высокие диэлектрические свойства (диэлектрическая проницаемость 2–4, тангенс угла диэлектрических потерь 0,00015), а также устойчивы к кислым средам.

Вытянуть кварцевое волокно через фильеру практически невозможно. При промышленном производстве непрерывного кварцевого волокна применяют штабиковый метод (вытягивание из стержней).

Кварцевое волокно используется в космической промышленности, радиоэлектронике, химии, оптике.

В настоящее время все большее применение находят кремнеземные волокна, т. е. волокна с содержанием SiO_2 95–99 мас. %. Кремнеземные волокна получают путем кислотной обработки волокна алюмоборосиликатного состава либо натрийсиликатного волокна.

Наиболее экономичным является метод получения кремнеземного волокна на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с добавками 1–4 мас. % Al_2O_3 . Выработка стекловолокна ведется одностадийным способом. После переработки волокна в ткани, сетки проводится химическая обработка раствором серной кислоты.

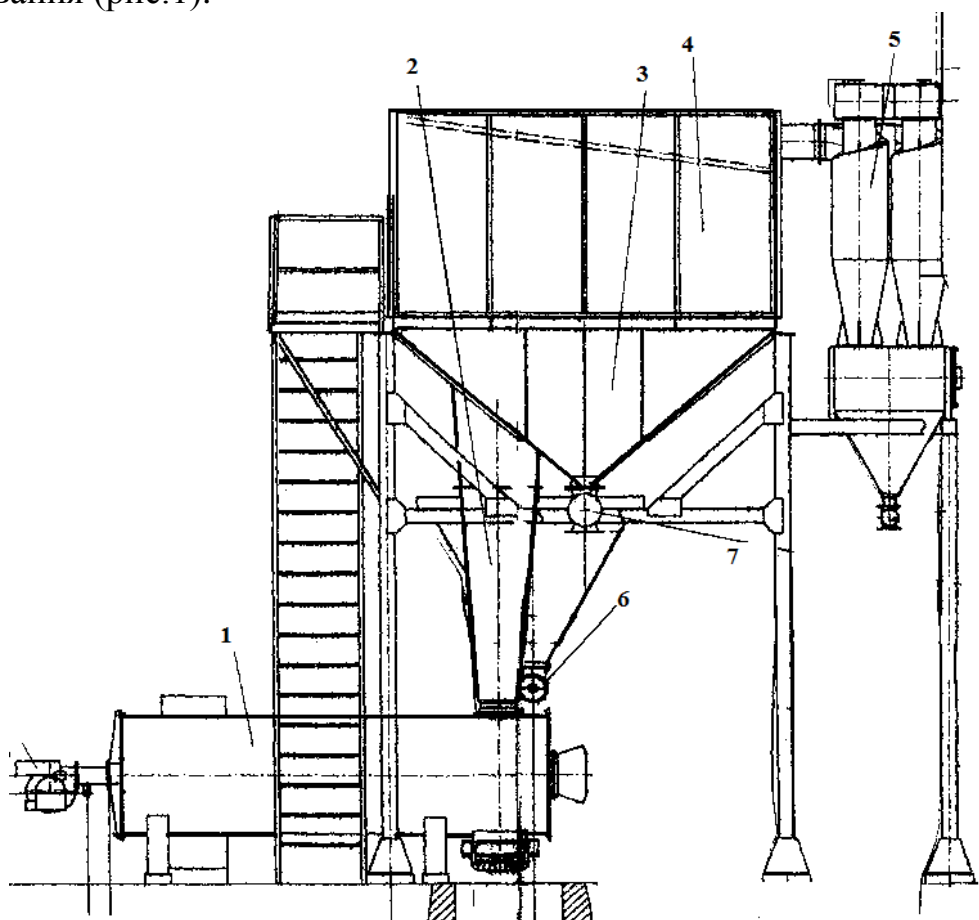
1.3. Сырьевые материалы для варки стекол и их подготовка

Особенностью подготовки сырьевых материалов для варки тугоплавкого боросиликатного стекла является их тонкое измельчение, в том числе помол кварцевого песка, с целью интенсификации процессов стекловарения.

Сырьевые материалы для введения кремнезема. Для введения кремнезема используется песок кварцевый марок ВС-030-В, ВС-040-1, ВС-050-1.

Гранулометрический состав кварцевого песка следующий: частиц крупнее 400 мкм не допускается, частиц крупнее 53 мкм – не более 11%. Влажность песка должна составлять не более 0,5%.

Для обеспечения данных характеристик кварцевый песок проходит сушку и помол. Для сушки традиционно используется сушильный барабан. Однако более экономичной является сушка в пневмофонтанном сушильном агрегате, который включает в себя теплогенератор с горелкой, сушилку, систему загрузки, систему пылеулавливания (рис.1).



1 – теплогенератор; 2 – пневмотруба; 3 – бункер разгрузочный;
4 – осадительная камера; 5 – циклон; 6 – питатель; 7 – шнек

Рисунок 1 – Агрегат сушильный пневмофонтанный

Теплогенератор предназначен для получения теплоносителя путем сжигания природного газа. В теплогенераторе предусмотрены патрубок для отвода теплоносителя в камеру сушильную, патрубок, примыкающий к взрывному клапану и обеспечивающий удаление крупных фракций материала, и патрубок для подачи атмосферного воздуха в теплогенератор.

Газообразное топливо сжигается в горелочном устройстве. Продукты сгорания смешиваются с атмосферным воздухом, поступают в пневмотрубу и далее в верхнюю часть сушилки. К нижней части пневмотрубы крепится шнек загрузки кварцевого песка в сушилку, который подхватывается теплоносителем, движущимся вверх. При этом происходит интенсивный процесс сушки. Отработанный сушильный агент равномерно распределяется по площади осадительной камеры сушилки, скорость его существенно уменьшается, частицы песка оседают в разгрузочной камере и удаляются из агрегата через патрубок выгрузки песка.

Высушенный кварцевый песок элеватором подается в промежуточный бункер, из которого поступает на помол в центробежную мельницу.

Песок подается через загрузочный патрубок в центр вращающегося ускорителя, который разгоняет частицы материала до скорости 98 м/с и выбрасывает их на отбойные плиты (отбойное кольцо), установленные в камере измельчения мельницы. Измельченный продукт подхватывается встречным воздушным потоком и, проходя за плитами (отбойным кольцом), поступает в классификатор воздушно-центробежного типа с разделением измельченного материала на две фракции по граничной крупности.

Готовый продукт воздушным потоком выносится из классификатора мельницы в циклон, крупный материал ссыпается по каналам классификатора в центр ускорителя на доизмельчение.

Сырьевые материалы для введения Al_2O_3 . Для введения Al_2O_3 используется глинозем с содержанием основного вещества не менее 98 мас.% и R_2O не более 0,5 мас.%. Более экономичным является использование каолина, содержащего, мас.%: SiO_2 – 44–47; Al_2O_3 – 37–38; Na_2O – не более 2; Fe_2O_3 – не более 1.

Гранулометрический состав алюмосодержащего сырья: частиц крупнее 150 мкм не более 1%, основная фракция (99%) – частицы размером 50–75 мкм. Для обеспечения заданного гранулометрического состава данные сырьевые материалы просеиваются.

Сырьевые материалы для введения B_2O_3 . В качестве сырья для ввода оксида бора традиционно используется борная кислота H_3BO_3 с содержанием основного вещества не менее 98,6 мас.%. При расчете шихты для варки стекла Е необходимо учесть улетучивание B_2O_3 , которое в газопламенной печи в зависимости от условий варки может составлять 8–25%.

Более дешевое сырье – колеманит, имеющий следующий усредненный состав, мас.%: B_2O_3 – 40–42; CaO – 27–27; SiO_2 4–5; Al_2O_3 – 0,5; MgO – 2–3; Fe_2O_3 – не более 0,1; Na_2O+K_2O – 0,25–0,3. Гранулометрический состав колеманита – частиц более 250 мкм не более 5%.

При использовании колеманита потери V_2O_5 при варке снижаются в сравнении с борной кислотой, однако недостаток данного природного материала – непостоянство состава и наличие нежелательных примесей.

Подготовка борсодержащих материалов включает просев и помол отсева в дезинтеграторе.

Сырьевые материалы для введения MgO и CaO . Для введения MgO используется доломит, с которым вводится частично и CaO . Остальное количество CaO вводится мелом или известняком. Размер частиц обычно составляет до 160 мкм: частиц крупнее 160 мкм не более 2%; частиц крупнее 63 мкм не более 60%; частиц крупнее 400 мкм не допускается.

Для обеспечения заданного гранулометрического состава кусковой доломит и известняк подвергается дроблению в щековой дробилке до кусков размером не более 25 мм, а затем в аэробильной мельнице происходит одновременная сушка и помол материала с воздушной сепарацией. Сушка осуществляется за счет поступления в мельницу горячих дымовых газов с температурой не выше $450^\circ C$, которые образуются в результате сгорания в топке природного газа.

Вспомогательные сырьевые материалы. В качестве ускорителя варки используется плавиковый шпат – природный фторид кальция. Он содержит, мас. %: F – 46,3–47,3; CaO 68–70; примеси SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Гранулометрический состав: частиц размером свыше 150 мкм не более 4%; частиц размером свыше 400 мкм не допускается.

При расчете шихты необходимо учесть улетучивание фтора, которое может составлять 50–65% (в электропечах около 25%).

В качестве осветлителя используется сульфат натрия. Он также ускоряет растворение остаточных частиц кремнезема. Содержание Na_2SO_4 в техническом сульфате натрия составляет не менее 98 мас. %. Он используется в виде гранулированного порошка с размером частиц около 150 мкм.

Стекло типа Е может содержать до 0,3–0,4 мас. % оксидов железа, которые вводятся в качестве примесного компонента с сырьевыми материалами. Наличие оксидов железа ускоряет процесс формования, что связано с поглощением инфракрасного излучения и влиянием на теплопрозрачность стекломассы.

Утилизация отходов стекловолокна. Количество отходов стекловолокна может значительно изменяться в зависимости от изготавливаемой продукции и технического уровня производства и составлять 10–25 %. Отходы содержат до 8 мас. % V_2O_5 и, следовательно, являются ценным сырьем. Их использование, как и использование боя любого стекла, ускоряет процессы стекловарения и дает экономию энергоресурсов при варке.

Утилизация отходов стекловолокна осложняется тем, что их поверхность покрыта композицией органических материалов и воды – замасливателем. Замасливатель в стекловаренной печи выгорает при температуре менее $600^\circ C$ и как восстановитель воздействует на окислительно-восстановительные процессы. В особенности это касается влияния на соотношение Fe_2O_3/FeO в стекломассе. При изменении данного соотношения меняется теплопрозрачность стекломассы, что в

свою очередь влияет на распределение температур по глубине бассейна стекловаренной печи и скорость твердения стекла в процессе формования.

В мировой практике применяются следующие способы утилизации отходов стекловолокна:

1. Рубка стекловолокна на отрезки размером 20–30 мм, сушка и подача в загрузчик шихты. Для удаления влаги может использоваться центробежный сепаратор, при этом остаточная влажность может составлять около 2%.

2. Рубка отходов волокна во влажном состоянии, сушка в сушильном шкафу до полного удаления органических веществ, смешивание полученного сыпучего материала с шихтой в заданном соотношении.

Процедура обработки отходов волокна при этом включает следующие шаги:

- сбор отходов волокна из отделения формования волокна;
- резка отходов на длину 10–20 мм для упрощения последующей обработки и уменьшения объема отходов;
- магнитная сепарация отходов;
- выжигание всех органических веществ при температуре 650–750°C в печи, при этом волокно становится очень ломким;
- размол чистых волокон в шаровой мельнице;
- подача отходов на дозирочно-смесительную линию и дозировка как компонента шихты или непосредственно в загрузчик шихты.

3. Плавление отходов волокна в газовой пламенной печи непрерывного действия с выработкой методом мокрой грануляции. Получаемый гранулят (эрклез) высушивается в сушильном барабане до влажности не более 0,5%. Помол эрклеза проводится в центробежной мельнице. Далее порошок стекла используется в качестве компонента шихты, т. е. дозируется и смешивается с шихтой в смесителе. Данный метод обеспечивает полное удаление замасливателя, усреднение состава эрклеза, однако создает экологические проблемы при плавлении отходов.

Эрклез может вводиться в количестве от 10 до 30% от объема шихты. Большое количество эрклеза рекомендуется использовать при производстве ровингов, которые отличаются большим диаметром волокна (11–17 мкм).

Подготовка шихты. Наиболее рациональным является хранение подготовленных сырьевых материалов в силосах. Готовые компоненты, входящие в состав шихты, транспортируются пневматически из подготовительного цеха в промежуточные бункеры дозирочно-смесительных линий.

Дозирование каждого сырьевого материала осуществляется в автоматической последовательности. На каждой линии подачи сырьевых материалов с помощью наклонных пневматических конвейеров имеются малые бункеры хранения материалов, снабженные ротационными клапанами. Когда в весовой бункер подано приблизительно 90% сырьевого материала, пневматический конвейер останавливается и оставшиеся 10% материала подаются ротационным клапаном из малых бункеров хранения.

Для смешивания компонентов шихты могут использоваться смесители различных типов, например, барабанные, тарельчатые. Однако в наибольшей мере для смешивания тонкоизмельченных компонентов пригодны пневмосмесители.

Компоненты партии шихты тщательно перемешиваются воздухом, подаваемым через нижнюю часть смесителя в течение предварительно заданного времени. Как только цикл смешивания завершен, готовая шихта направляется пневматическим конвейером в загрузочный бункер ванной печи для варки стекла. При этом система смешивания и транспортировки шихты достаточно герметична и не допускает пыления шихты. Для исключения расслоения шихты ее транспортировка должна производиться в плотном слое. Шихту можно увлажнить, однако при этом увеличиваются потери V_2O_3 и фторидов во время ее плавления.

1.4. Одностадийная технология непрерывного стекловолокна

Технологические режимы варки, особенности конструкции и кладки стекловаренных печей. Требования к качеству стекла для стекловолокна очень высоки. Не менее 90% стекловолокна производится из стекла типа Е, поэтому при варке необходимо учесть его особенности:

- высокие температуры варки, что связано с отсутствием в составе наиболее эффективных плавней – оксидов щелочных металлов;
- активная коррозия расплавом стекла Е большинства огнеупоров;
- наличие в составе летучих V_2O_3 и F_2 , при этом потери от улетучивания данных компонентов зависят от температуры в печи, ее производительности, влажности шихты.

Для достижения требуемого качества стекла необходимо обеспечить постоянство состава шихты, постоянный съем стекломассы, стабильность температурного и гидравлического режимов работы стекловаренной печи.

Наиболее распространенный тип печи, используемой для варки стекла типа Е, – рекуперативная газовая стекловаренная печь с соотношением длины к ширине от 3:1 до 4:1. В настоящее время часто используется дополнительный электроподогрев, что позволяет увеличить производительность стекловаренной печи, снизить температуру варки и сократить таким образом потери от улетучивания соединений бора и фтора. Распространенная схема установки электродов – в зоне загрузки шихты и в зоне осветления. Удельный съем стекломассы может составлять от 1,2 до 1,5 т/м² в сутки.

Из-за оксидов железа, которые вводятся природными сырьевыми материалами и значительно снижают теплопередачу к нижним слоям стекломассы, глубина бассейна невелика и может составлять от 500 и 1200 мм. Она зависит от размеров печи, типов огнеупоров, выбранных для дна бассейна (включая тепловую изоляцию), наличия электроподогрева. Температурный режим стекломассы должен исключать ее кристаллизацию в придонных слоях, при этом следует иметь в виду, что температура кристаллизация стекла Е составляет 1130–1140°C.

Рекомендуемая глубина бассейна, мм: 610–630 – для печей с производительностью 10–15 т в сутки; 1000 – 40 т; 1200 мм – 75 т.

Для кладки стекловаренных печей используется стеклоустойчивые огнеупоры – хромоксидные, хромкорундовые, цирконистые.

Хромоксидные огнеупоры содержат 94–96 мас.% Cr_2O_3 и 4 мас.% TiO_2 . Они характеризуются высокой температурой службы (более 1750°C). Стеклоустойчивость хромоксидных огнеупоров в 5–10 раз превышает аналогичную характеристику всех огнеупорных материалов, особенно стекол алюмоборосиликатного состава. Не рекомендуется использовать хромоксидные огнеупоры в газовом пространстве стекловаренной печи, так как это приводит к большой возгонке оксида хрома, а также растрескиванию блоков.

Керамические цирконистые огнеупоры по составу делятся на следующие типы:

- цирконовые, содержащие 65–68 мас.% ZrO_2 (остальное SiO_2);
- циркономуллитовые и цирконокорундовые с 10–35 мас.% ZrO_2 и 45–70 мас.% Al_2O_3 ;
- хромкорундоциркониевые и хромкорундовые с 10–80 мас.% Cr_2O_3 , 15–85 мас.% Al_2O_3 и 7–20 мас.% ZrO_2 .

Кладка стен бассейна печи выполняется из хромоксидных блоков толщиной 150 мм, последующий слой – из циркономуллитовых или цирконовых, тепловая изоляция делается из шамотных огнеупоров. При толщине хромоксидных блоков 300 мм цирконистые огнеупоры не используются. Для кладки дна бассейна используются хромоксидные огнеупоры, однако блоки, в которых имеются отверстия для электродов, – из цирконистого огнеупора.

Для кладки верхнего строения печи используются муллитовые огнеупоры. Канал выхода дымовых газов, проходящих от плавильной ванны до рекуператора, выполняется также из муллитового огнеупора. Из-за коррозии огнеупора летучими компонентами и пылью шихты под канала должен быть выложен хромсодержащим огнеупором. Канал имеет уклон, предотвращающий попадание расплава в стекломассу.

Из загрузочных бункеров ванн печей подготовленная шихта подается в загрузчик. Он представляет собой шнековый конвейер с переменной скоростью вращения, имеет охлаждаемые водой секции. Используются также двухшнековые загрузчики. Высота подачи шихты на 150–200 мм выше уровня стекломассы. Скорость подачи шихты контролируется регулятором уровня стекломассы.

По всей ширине стеклоплавильной ванны в зоне осветления находятся трубки барботера из платинородиевого сплава, расположенные в один или два ряда. С помощью этих трубок воздух проходит с регулируемой скоростью через расплав стекла, способствуя естественным конвекционным потокам и улучшая гомогенизацию и осветление стекломассы. Ряды барботажа обычно расположены перед квельпунктом для обеспечения нормальных конвекционных потоков, в некоторых случаях – в зоне загрузки шихты.

Из выработочной зоны стекловаренной печи сваренная стекломасса поступает в фидер под фасонным брусом с платиновым покрытием, предназначенным для перекрытия протока. При этом удерживаются в плавильной части любые нерасплавленные компоненты шихты или малое количество инородных веществ, плавающих на поверхности стекла.

Компоновка фидера зависит от производительности стекловаренной печи. Фидер представляет собой Т-, Н- или Ж-образную систему и состоит из форканала, промежуточного и выработочных каналов.

В форканале и промежуточном канале происходит стабилизация температуры стекломассы, поступающей из ванной печи, и гомогенизация. В дне каждого выработочного канала фидера имеются щели прямоугольного сечения, которые располагаются по всей его длине на равном расстоянии друг от друга и предназначены для установки фильерных питателей. Продольные оси щелей размещаются перпендикулярно или параллельно продольной оси выработочного канала фидера. Интервал между питателями может изменяться от 500 до 1220 мм (в среднем 950 мм) и зависит от размера питателя, расположения и размера вспомогательного оборудования и потребности в доступе для работы и обслуживания. Для печи производительностью 20 т общая длина рабочих каналов составляет 2530 м.

На рис. 2 представлена схема компоновки технологического и теплотехнического оборудования.

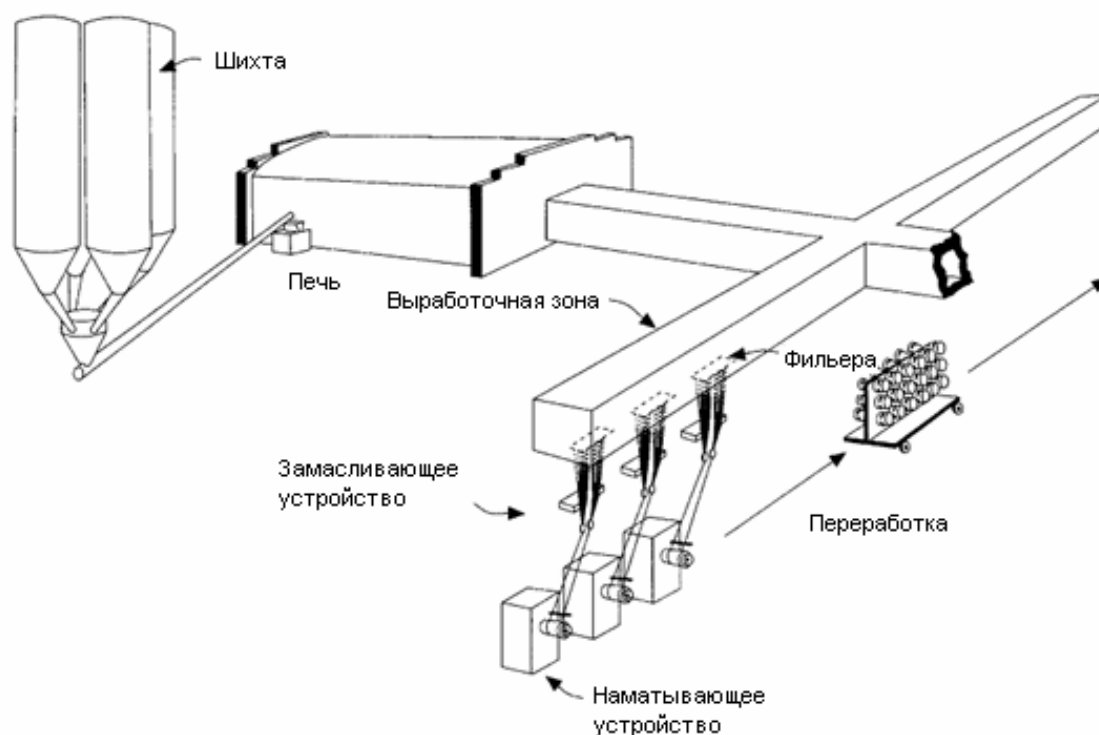


Рисунок 2 – Схема компоновки фидеров и технологического оборудования для вытягивания непрерывного волокна

Формование непрерывного стеклянного волокна.

Фильерный способ формования. В процессе формования непрерывного стеклянного волокна должна быть получена комплексная нить заданной линейной плотности.

Комплексные нити заданной линейной плотности вырабатываются технологическим оборудованием, которое скомпоновано в прядильные ячейки непосредственно под выработочными каналами фидера.

К основному технологическому оборудованию прядильной ячейки можно отнести:

1) фильерные питатели (бушинги) с количеством фильер 407, 646, 814, 1200, 1600, 2400, 4000. Фильеры представляют собой короткие (3–6 мм) тонкостенные (толщина 0,4–1 мм) трубочки с внутренним диаметром 1–2,5 мм, впаянные с одного конца в фильерную пластину;

2) ленточные или валковые замасливающие устройства (аппликаторы).

3) наматывающие аппараты.

Подготовленная в фидере стекломасса поступает через щели в фильерные питатели, которые смонтированы под этими щелями. Корпус фильерного питателя выполняет функции электронагревателя, выделяющего тепло при прохождении через него электрического тока, который подводится через комбинированный медный шинопровод от трансформатора.

За счет нагрева корпуса питателя температура поступающей в него стекломассы поддерживается в выработочном интервале 1190–1250°C. Температура, которая определяет выработку стеклонитей определенного текса, автоматически регулируется с точностью $\pm 0,25^\circ\text{C}$.

Подготовленная стекломасса под воздействием гидростатического напора вытекает из фильер в виде струек, которые охлаждаются при принудительном вытягивании и формируются в элементарные стеклонити. Фильеры представляют собой короткие (3–6 мм) тонкостенные (толщина 0,4–1 мм) трубочки с внутренним диаметром 0,8–3 мм, сваренные с одного конца в фильерную пластину фильерного питателя.

Отбор тепла в зоне формирования элементарных стеклонитей, способствующий стабилизации выработки стеклонити, осуществляется с помощью водоохлаждаемого холодильника ламельного типа, установленного в подфильерной зоне. Сформованные элементарные стеклонити охлаждаются путем орошения их водой с помощью водораспыляющей форсунки, установленной в зоне формирования.

Элементарные волокна собираются в один пучок и в зависимости от ассортимента разделяются на одну, две или более прядей. Каждая прядь заводится в конусные канавки графитовых нитесборников, расположенных непосредственно под ленточным или валковым замасливающими устройствами (аппликаторами). Валковые аппликаторы используются для волокон диаметром 9 мкм и выше, ленточные (резиновые, тканевые) – для более тонких волокон.

Валковые замасливающие устройства изготавливаются из графита, керамики, металла, каучука. Волокна забирают замасливатель при точечном контакте с замасливающим устройством. Замасливатель склеивает элементарные нити и защищает их от истирания и разрушения при текстильной переработке.

Равномерная раскладка нити по всей длине манжет производится с помощью нитераскладчика спирального типа или бегункового раскладчика. С увеличением объема бобины скорость намотки уменьшается (до 10%). В процессе выработки стеклонити спираль нитераскладчика орошается водой с помощью форсунок.

Система управления наматывающего аппарата предназначена для намотки выработанной стеклянной нити на манжеты. Скорость вращения бобинодержате-

ля, цикл намотки стеклянной нити, поворот стола, подача резервных манжет в рабочее положение и заправка их стеклонитью происходит автоматически. После завершения цикла намотки стеклонити автоматически перезаправляются на пустые манжеты, одетые на второй бобинодержатель.

Стеклонить в зависимости от назначения может проходить сушку в СВЧ-сушилке.

Технологические параметры формования. Расплавы стекол способны к волокнообразованию в ограниченном интервале вязкостей (температур). Нижний предел рабочего интервала вязкости определяется отношением вязкости расплава к его поверхностному натяжению. Верхний предел рабочего интервала вязкости ограничен значениями, при которых сопротивляемость стекломассы деформации увеличивается в такой степени, что напряжение, развивающееся в ней, достигает предела прочности стекла при растяжении, и происходит хрупкий обрыв струи. Верхний предел рабочего интервала вязкости должен быть ниже значения вязкости, соответствующей температуре верхнего предела кристаллизации стекла, в противном случае вероятность обрыва волокон при формовании резко возрастает и в ряде случаев наблюдается кристаллизация стекла в самой фильере. При увеличении температуры верхнего предела кристаллизации стекла рабочий интервал вязкости сужается. Для производства стекловолокна применимы стекла с температурой ликвидуса на 30–50 °С ниже температуры его формования.

Механизм процесса формования состоит из двух этапов:

- 1) течение стекломассы через фильеры – определяет производительность установки;
- 2) утонение в зоне формования – определяет устойчивость процесса и качество волокна.

Объем луковицы составляет от 0,1 до 4 мм³ (соответственно для диаметра волокна 3–20 мкм). Длина луковицы определяет зону формования – расстояние от нижнего среза фильеры до точки, в которой скорость движения волокна равна скорости вытягивания (температура стеклования), – составляет 2,5–25 мм.

Для вытягивания волокна необходимо приложить усилие 1–5 Н, которое затрачивается на преодоление сил внутреннего трения F_{η} и поверхностного натяжения F_{σ} :

$$F + F_g = F_{\eta} + F_{\sigma}.$$

Сформованное волокно охлаждается с большой скоростью (до 1500°С/с). Это делает невозможным получение супертонких и ультратонких волокон (диаметр менее 3 и 1 мкм соответственно).

Стабильность процесса формования волокна определяется вязкостью стекломассы в луковице, а также соотношением вязкости и поверхностного натяжения. При низких показателях вязкости на поверхности струи стекломассы под действием сил поверхностного натяжения возникают капиллярные волны и может произойти разрыв струи. При этом возможно только капельное истечение стекломассы. С ростом соотношения вязкости и поверхностного натяжения повышается способность к волокнообразованию. Повышение выработочной вязкости при

снижении температуры ограничивается температурой кристаллизации. Для Е-стекла температура кристаллизации составляет 1130–1140°C, соответственно температура выработки должна быть 1200–1210°C. Рабочий интервал вязкости составляет 10^2 – $10^{2,8}$ Па·с и достигается при температурах менее 1250°C.

Снижение поверхностного натяжения стекломассы уменьшает разнотолщинность волокна и его обрывность. Однако с понижением поверхностного натяжения возрастает смачиваемость металла стекломассой (снижение краевого угла смачивания). Это может привести к затеканию фильерной пластины (стекломасса поднимается вверх по фильере и растекается по пластине), что вызывает нарушение температурного режима формования. Для снижения смачиваемости необходимо уменьшить температуру стекла путем регулирования высоты подфильерного холодильника.

Производительность установок для получения непрерывного стеклянного волокна методом вытягивания через фильеры определяется дебитом стекломассы, т. е. количеством стекломассы, вытекающей из фильер в единицу времени.

Величина дебита и зависящая от него величина диаметра вытягиваемого волокна – важнейшие характеристики процесса формования стеклянного волокна. Дебит может быть определен по формуле Хагена–Пуазёйля. Закон Хагена–Пуазёйля – это закон установившегося течения вязкой несжимаемой жидкости в тонкой цилиндрической трубке. Закон установлен эмпирически в 1839 году Г. Хагеном, а в 1840–1841 гг. – независимо Ж. Л. Пуазёйлем:

$$Q = \frac{\pi D^4 \rho g H}{128 \eta L},$$

где Q – секундный объёмный расход стекломассы, м³/с; D – внутренний диаметр фильеры, м; $\Delta P = \rho g H$ – гидростатический напор, Па (ρ – плотность стекломассы при температуре формования; H – высота слоя стекломассы в фильерном питателе, составляющая 75–100 мм); η – коэффициент динамической вязкости, Па·с; L – длина фильеры, м.

Таким образом, дебит стекломассы из фильеры зависит от гидростатического давления над фильерой, вязкости и плотности стекломассы, диаметра, высоты и конфигурации фильер. При повышении гидростатического давления, плотности стекломассы, а также увеличении диаметра фильер дебит возрастает, а при увеличении вязкости стекломассы и длины фильер – уменьшается.

Наиболее существенно на расход стекломассы влияет диаметр фильер Q пропорционально D^n , где n может изменяться от 4 до 5,5. Уменьшение расхода стекломассы при увеличении длины фильеры связано с ростом вязкости при движении стекломассы из-за интенсивного охлаждения стенок фильер. Влияние температуры фильерной пластины проявляется в изменении вязкости стекломассы.

Должен быть баланс между объемом стекла, которое формуется в волокно, и объемным расходом стекла через фильеру.

Увеличение скорости вытягивания в самых широких пределах (в десятки и сотни раз) повышает дебит только на несколько процентов. Скорость вытягивания

влияет только на диаметр волокна. При этом

$$d^2_1 v_1 = d^2_2 v_2 = d^2_3 v_3,$$

где d – диаметр волокна, мкм; v – скорость вытягивания, м/мин.

Обрывность волокна. При выработке волокна происходят обрывы элементарных волокон и первичной нити, снижающие производительность установок. Обрывы могут происходить в зоне формования, на нитесборнике, замасливающем устройстве, раскладчике стеклонити.

Волокно при формовании находится под действием растягивающих усилий, вызывающих напряжения растяжения. При стабильном процессе формования эти напряжения не могут вызвать обрыв, так как они составляют около 10% от среднего предела прочности волокна при растяжении. Следовательно, обрыв вызывается резким ростом напряжений растяжения. Колебания уровня стекломассы и скорости вытягивания относительно малы. Основным фактором, влияющим на обрывность в зоне формования, – изменение вязкости стекломассы вследствие ее термической или химической неоднородности.

Термическая неоднородность стекломассы вызвана неравномерностью распределения температур по длине фильерной пластины.

Химическая неоднородность связана с наличием в стекломассе камней, шлиров, свилей, которые вызывают резкое изменение вязкости стекломассы. Рост вязкости приводит к понижению дебита стекломассы, при этом диаметр волокна может уменьшаться в несколько раз.

На обрывность волокна в зоне формования влияют воздушные потоки, которые вызываются сквозняками, вентиляцией, естественной конвекцией. При увеличении скорости потоков резко возрастают теплоотдача и вязкость «луковицы».

На обрывность волокна влияет также его диаметр. С ростом диаметра волокна снижаются напряжения, так как увеличивается площадь сечения и уменьшается скорость вытягивания.

Обрыв элементарных нитей может происходить в зоне замасливающего устройства в случае, когда оно не отрегулировано по отношению к фильерной пластине. Обрыв нити в процессе намотки может быть вызван загрязнением или повреждением спирали нитераскладчика.

Замасливатели для стеклянного волокна. Поверхность стеклянных волокон при вытягивании покрывается замасливателем, который защищают нити от истирания и разрушения при текстильной переработке.

При размотке нитей, намотанных на бобину, в случае плохой склейки происходит отщепление и разрыв волокон, нить становится пушистой и теряет первоначальную прочность. Такая нить при крутке, подвергаясь трению о детали крутильной и сновальной машин, разрыхляется, обрывается и становится непригодной для дальнейшей текстильной переработки.

Обрывность текстильной нити в процессе текстильной переработки зависит от ее прочности, а также от качества замасливателя, который должен не только склеить и защитить нить от истирания, но и придать ей достаточную эластичность.

Необходимо, чтобы замасливатель удовлетворял следующим требованиям:

- склеивал волокна, но препятствовал склеиванию нитей на бобине;
- создавал на нити прочную, эластичную и устойчивую к истиранию пленку;
- препятствовал образованию и накоплению статического электричества;
- не вызывал коррозии текстильного оборудования;
- был однородным;
- сохранял однородность и стабильность в течение технологического цикла.

Замасливатели представляют собой многокомпонентную водно-эмульсионную систему, в состав которой входит около 10% различных веществ. Эти вещества можно разделить на следующие группы: клеящие вещества, пластификаторы, эмульгаторы.

Клеящие вещества обеспечивают склеивание волокон в нить. К ним относятся: поливиниловый спирт, поливинилацетатная эмульсия, различные смолы, лактексы, крахмал, декстрин, желатин.

Пластификатор придает стеклянной нити гибкость, предупреждает ломкость пленки замасливателя и ее осыпание. Пластификаторами являются: растительные и минеральные масла, дибутилфталат, политерпены, олеиновая кислота, глицерин, триэтанолламин. В связи с тем, что почти все пластификаторы нерастворимы в воде, для их эмульгирования применяется поверхностно-активные вещества.

При приготовлении замасливателей используют также вспомогательные вещества: растворы аммиака, уксусной кислоты для регулирования рН среды; антистатик; пеногасители, фунгициды.

Различают два типа замасливателей:

- текстильные замасливатели, которые предохраняют волокна от разрушения в процессе текстильной переработки, но плохо смачиваются полимерными связующими, поэтому перед пропиткой стекловолокна полимерные связующие должны быть удалены;

- прямые замасливатели, которые предохраняют волокна от разрушения при трении и хорошо совмещаются со связующими при получении композиционных материалов.

Распространенными текстильными замасливателями являются «парафиновая эмульсия», представляющая собой многокомпонентную водно-эмульсионную дисперсию, содержащую парафин, и замасливатели на основе крахмала. Типичный состав текстильного замасливателя включает, мас. %: крахмал (кукурузный или гидролизный) 4–7; гидрогенизированное растительное масло 1–2; катионный смачивающий компонент 0,08–0,2; эмульгатор 0,3; поливиниловый спирт 0,04–0,07; желатин 0,03–0,05; фунгицид 0,01; вода до 100. Приготовление замасливателя производят после дозирования при температуре 55–60°C в емкости с мешалкой.

Прямые замасливатели не подлежат удалению и улучшают свойства волокон и стеклопластиков на их основе. Прямые замасливатели содержат кремнийорганические соединения – аппреты. С помощью химических связей они обеспечивают хорошую адгезию как с поверхностью волокна, так и со связующим. Состав таких замасливателей определяется видом связующего, используемого при полу-

чении композиционных материалов, – полимерных материалов (термопластичных, терморективных) либо цемента.

Основная часть составов замасливателей для армирования пластиков состоит из следующих компонентов, мас. %: связующий компонент 0,3–0,6; пленкообразователь, включая пластификатор 3,5–15,0; смазывающие вещества 0,1–0,3; поверхностно-активные вещества до 0,5; антистатик до 0,3.

1.5. Двухстадийная технология непрерывного стекловолокна

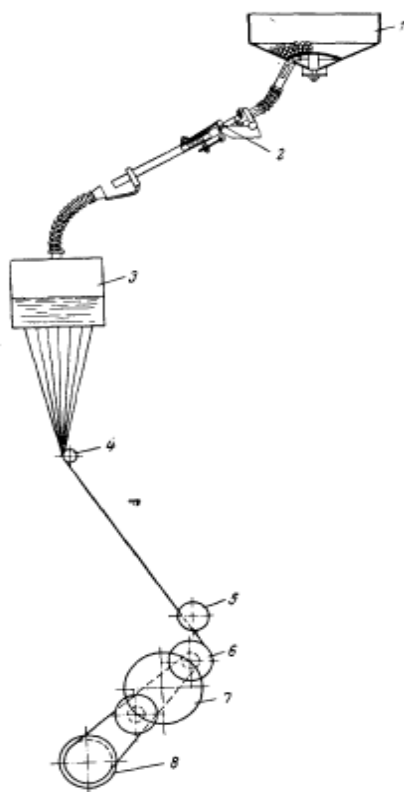


Рисунок 3 – Схема двухстадийной выработки стекловолокна

При двухстадийном способе волокно вырабатывается из стеклоплавильных сосудов или печей, питаемых стеклянными шариками, штабиками или эрклезом (рис. 3).

Двухстадийная технология включает следующие процессы и операции:

- подготовку и подачу стеклянных шариков в стеклоплавильный сосуд;
- плавление шариков и подготовка стекломассы к формованию;
- заправку грубых волокон, формование волокон, охлаждение волокон, нанесение на них замасливателя и соединения их в нить, раскладку и намотку нити на бобину.

Число волокон, получаемых с одного стеклоформирующего устройства, зависит от назначения стеклянной нити для различных видов стеклянных материалов (тканых и нетканых) и составляет от 100–800 и более. Для интенсификации охлаждения стекломассы при формовании волокна применяют охлаждающие устройства: пластинчатые или трубчатые подфильерные холодильники, а также различные типы дутьевых устройств.

Процесс формования непрерывного волокна при двухстадийной технологии аналогичен процессу формования при одностадийном способе.

При двухстадийной технологии выработки волокна обеспечивается лучшая химическая однородность стеклорасплава. Это дает возможность получить волокно тонких номиналов (диаметр волокна 4–7 мкм) при достаточно стабильном процессе вытягивания. Химическая однородность обеспечивается за счет:

- оценки качества стеклошариков и их разбраковки;
- наличия в стеклоплавильном сосуде перфорированного V-образного экрана с сеткой на нем, так что включения не попадают в зону формования.

При двухстадийной выработке можно использовать стекло различных составов, т. е. получить волокна различных типов. В частности, таким способом полу-

чают высокопрочное высокомодульное волокно. Температура выработки такого волокна составляет порядка 1400°C.

Методом двухстадийной выработки получают также полое волокно с коэффициентом капиллярности 0,5, которое используется для изготовления облегченных стеклопластиков.

Процесс получения полого непрерывного стеклянного волокна основан на подаче воздуха под необходимым давлением в зону формования («луковицу») через сопло, расположенное внутри фильеры концентрически ее отверстию.

1.6. Текстильная переработка непрерывного стекловолокна

Текстильная переработка непрерывного стекловолокна включает следующие стадии:

1. Размотка и крутка комплексной нити – подготовка к последующим технологическим операциям переработки в текстильные материалы. Нить сматывается с бобины и наматывается на катушку или шпули. Комплексная нить приобретает компактность, увеличивается ее прочность, изменяются упругие свойства (жесткость и гибкость).

2. Снование – натягивание нитей основы и намотка на барабан, при этом используются как крученые, так и некрученые нити.

3. Шлихтование – пропитка нитей основы композицией органических веществ (шлихтой). При этом нити склеиваются, покрываются сплошной пленкой, нить становится более устойчивой в процессе ткачества.

4. Ткачество.

5. Отделка тканей. Часть тканей, получаемых на основе волокна с использованием текстильных и прямых замасливателей, отправляется потребителю. Ткани, к которым предъявляются более высокие требования, в частности по электрофизическим свойствам, проходят термохимическую обработку. Это ткани для получения конструкционных стеклопластиков, материалы для электротехнической и электронной промышленности, материалы декоративного назначения.

При термохимической обработке удаляется замасливатель. Удаление может производиться в ходе непрерывного процесса при температуре 700–750°C и значительной скорости движения тканей и при периодическом процессе в течение длительного времени. При термической обработке проводят обработку тканей 5%-ным раствором нитрата калия для более полного удаления замасливателя. Затем проводится обработка в аппретирующем растворе (материалы для стеклопластиков) либо в другом, например, растворе солей при окраске тканей и сеток.

Может использоваться двухстадийная термообработка:

– быстрая обработка при температуре 350–400°C в непрерывном режиме (карамелизация);

– периодический процесс термообработки – паковки с тканью помещаются в печь периодического действия.

При получении кремнеземных материалов проводится химическая обработка тканей и сеток в растворе кислот. При этом происходит процесс выщелачивания, т. е. удаления оксида натрия из состава исходного натрийсиликатного стекла.

6. Получение нетканых материалов. Получают холсты из рубленого ровинга или непрерывного волокна. Мягкие холсты получают прошивкой, химически связанные – обработкой непрерывного или рубленого волокна жидким или порошковым связующим.

1.7. Технология штапельного волокна

Виды минеральной ваты. В понятие *минеральная вата* согласно ГОСТ 52953–2008 «Материалы и изделия теплоизоляционные. Термины и определения» входят следующие ее разновидности:

- стеклянная вата – минеральная вата, изготовленная из расплава стекла;
- каменная вата – минеральная вата, изготовленная преимущественно из расплава изверженных горных пород (базальтовое волокно);
- шлаковая вата – минеральная вата, изготовленная из расплава доменного шлака.

Каменную вату производят из различных горных пород, близких по химическому составу, – базальта, базанитов, амфиболитов, габродиабазов или их смесей. В качестве сырья для производства базальтовых волокон, используются базальтовые горные породы, средний химический состав которых следующий, мас. %: SiO_2 – 35–60; Al_2O_3 – 11–19; Fe_2O_3 – до 9, FeO – до 13; MgO – 1,5–15; CaO – 1,5–35; Na_2O – 1–5; K_2O – до 3; TiO_2 – до 3.

Температура применения базальтового волокна – от -260 до $+560^\circ\text{C}$ (кратковременное воздействие до $+700^\circ\text{C}$), теплопроводность составляет 0,031–0,038 Вт/(мК), химическая стойкость существенно выше, чем у стекла Е.

Качество каменной ваты во многом определяется модулем кислотности – соотношением следующих компонентов:

$$M_K = (M_{\text{SiO}_2} + M_{\text{Al}_2\text{O}_3}) / (M_{\text{CaO}} + M_{\text{MgO}}).$$

Модуль кислотности изменяется от 1,2 до 1,6 и выше. С увеличением модуля кислотности повышается химическая стойкость, механическая прочность ваты, а значит, ее долговечность.

Однако повышенное содержание SiO_2 , Al_2O_3 приводит к повышению вязкости, поэтому помимо модуля кислотности при выборе горных пород для производства волокна учитывают модуль вязкости – отношение содержания $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ к содержанию оксидов-модификаторов (Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O).

Модуль кислотности может регулироваться при подшихтовке карбонатными породами.

При производстве волокна на основе горных пород основная проблема – непостоянство химического состава расплава, сложность его гомогенизации и осветления из-за низкой теплопрозрачности.

Выбор плавильного агрегата для получения расплава горных пород зависит от вида сырья, требуемой производительности, наличия электроэнергии и вида топлива. Если рассматривать тепловые агрегаты по удельным затратам топлива на получение 1 кг расплава, они располагаются в следующей последовательности: электродуговые печи, вагранки, ванные печи.

Стеклянная вата. Составы стекол для производства стекловаты изменяются в достаточно широких пределах. Выбор состава зависит от способов формования волокна. При формовании штапельного волокна требуются стекла с низкими по-

казателями при температуре формования от 1 до $7 \cdot 10^3$ Па·с. Вязкость регулируется температурой выработки либо подбором составов «длинных» стекол.

При формовании волокна способами раздува используются стекла с вязкостью около 4 Па·с, что достигается высокими температурами выработки – до 1400°C .

При выработке стекла центробежными способами к выработочным характеристикам стекла не предъявляются высокие требования, поэтому может использоваться бой стекла.

При получении волокна комбинированными способами рабочая температура составляет $1050\text{--}1070^\circ\text{C}$, поэтому требуется «длинное» стекло. Используются стекла с содержанием оксидов щелочных металлов до 20 мас.%. В состав может входить также оксид бора. Рекомендуемый состав стекла включает, мас. %: SiO_2 – 63; Al_2O_3 – 3; MgO – 3; CaO – 7,5; Na_2O – 15; K_2O – до 2,8; B_2O_3 – 5,6.

Для производства волокна используются традиционные сырьевые материалы – кварцевый песок, доломит, мел, полевой шпат, стеклобой, бура, сода кальцинированная.

Варка стекла производится в печах различного типа – регенеративных, рекуперативных, электрических.

Изделия из стеклянного штапельного волокна удачно сочетают ряд важных эксплуатационных и монтажных свойств, что выделяет эти изделия из многих видов традиционных материалов, применяемых для теплоизоляции и акустических целей. Они как большинство изделий с волокнистой структурой обладают одновременно высокими теплоизоляционными качествами и хорошими акустическими свойствами. Изделия из стеклянного штапельного волокна легко раскраиваются и удобно укладываются при монтаже на объектах, вибростойки и негорючи, устойчивы к воздействию влаги, кислот и щелочей, не поражаются грибками и грызунами.

Повышение качества изделий из стеклянного штапельного волокна в большой степени зависит от уменьшения диаметра волокна и увеличения его длины, а также устранения встречающихся в массе волокна «корольков». Уменьшение диаметра волокна значительно улучшает теплоизоляционные характеристики изделий, их звукоизолирующие и звукопоглощающие свойства, облегчает условия труда при монтаже. Увеличение длины волокна увеличивает упругость и прочность изделий, сокращает пыление при транспортировке и монтаже. Отсутствие неволокнистых включений обеспечивает существенное снижение объемной массы изделий и повышение их вибростойкости.

Выработка штапельного волокна. Штапельное волокно получают за счет разделения струи расплава, вытекающей из печи, на тончайшие струи и их вытягивания в волокна. Применяется три основных способа получения штапельного волокна:

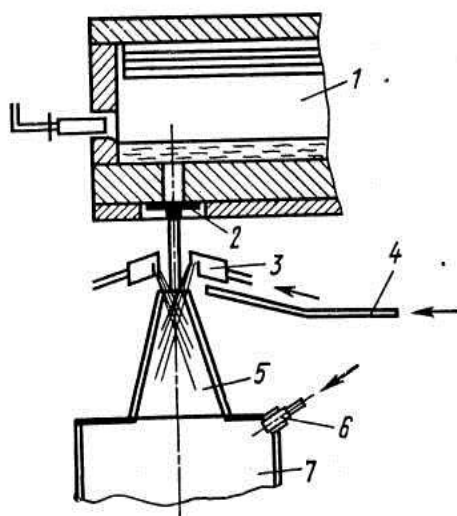
- 1) дутьевой;
- 2) центробежный;
- 3) комбинированный.

Дутьевой способ основан на воздействии энергоносителя (пара, горячих газов), движущегося с большой скоростью (400–800 м/с), на струю (струи) расплава. Энергоноситель расщепляет струю расплава и вытягивает образовавшиеся элементы в волокна.

По направлению струи энергоносителя дутьевой способ подразделяют на горизонтальный и вертикальный. При горизонтальном способе струя энергоносителя направлена на струю расплава под углом 15–20° к горизонту, а при вертикальном – под углом 10–11° к вертикали с двух сторон струи расплава. Горизонтальный дутьевой способ не обеспечивает получения высококачественной минеральной ваты, так как при его применении образуется много неволокнистых включений (корольков) – до 40%, а волокна имеют большой разброс по диаметру (15–23 мкм).

При вертикальном раздуве с помощью фильер расплав разделяют на более тонкие струи (не более 2 мм), чем при горизонтальном, что существенно облегчает волокнообразование. Этот способ широко применяют при получении стеклянной ваты.

При вертикальном раздуве паром (ВРП) или вертикальном раздуве воздухом (ВРВ) расплав подается через фильеры фильерного питателя (до 30 фильер) и разделяется на тонкие струи (до 2 мм). Используется перегретый пар с температурой 250–300°С при давлении около 7 атм (рис.4).



1 – фидер; 2 – фильерный питатель; 3 – дутьевое устройство; 4 – устройство для подачи обеспыливающего вещества; 5 – диффузор; 6 – форсунка для подачи связующего вещества; 7 – шахта камеры волокноосаждения

Рисунок 4 – Узел раздува расплава при фильерном вертикально-дутьевом способе получения волокна

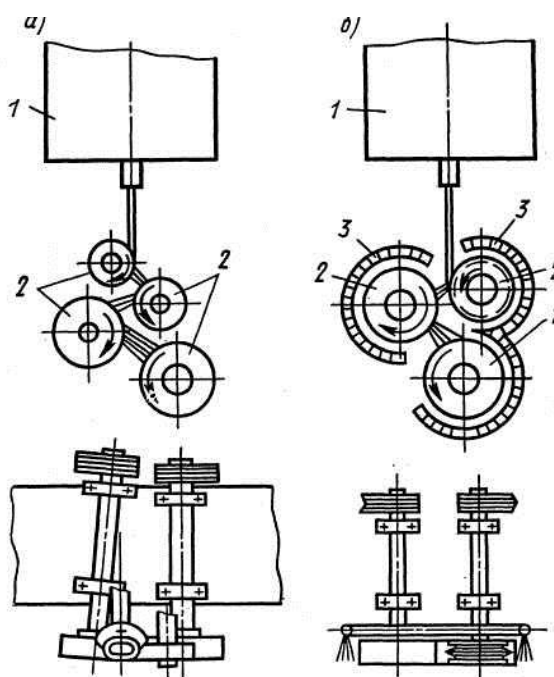
При данном способе обеспечивается получение волокна диаметром 8–10 мкм при содержании неволокнистых включений 3–5%.

Для получения ультратонких и супертонкого волокна (диаметр менее 1–3 мкм) используют способ раздува первичных волокон горячими газами. При этом

вытягивается с помощью двух валков грубое волокно толщиной свыше 40 мкм. Первичные волокна направляются в поток раскаленных газов (температура газов не менее 1650°C, скорость 300 м/с). Под влиянием высокой температуры и кинетической энергии газового потока первичные волокна изгибаются под углами 90°. После изгиба направление движения первичных волокон совпадает с потоком газов, волокна размягчаются и вытягиваются, образуя очень тонкие вторичные волокна небольшой длины.

Центробежный способ основан на использовании центробежной силы вращающихся элементов центрифуг, на которые подается расплав. При производстве минеральной ваты используют центробежные установки различных конструкций, отличающиеся между собой количеством вращающихся органов, их формой и расположением в пространстве. Центробежные установки могут быть одноступенчатыми и многоступенчатыми. По форме рабочего органа центрифуги могут быть дисковыми, чашечными и валковыми, а по расположению плоскости вращения – горизонтальными и вертикальными.

Наибольшее распространение в мировой практике получил центробежно-валковый способ. В этом случае рабочим органом являются последовательно расположенные валки, вращающиеся вокруг горизонтальных осей (рис. 5). Рабочей частью валков является боковая поверхность.



а – четырехвалковая; *б* – трехвалковая;
1 – вагранка; 2 – вращающиеся валки; 3 – дутьевые устройства

Рисунок 5 – Схемы многовалковых центрифуг

Расплав с температурой около 1400°C стекает через лоток на верхний распределительный валок, попадая в строго определенную точку его поверхности, находящуюся под углом 30–40° к горизонтальной плоскости. Затем расплав последо-

вательно обрабатывается всеми валками, окружная скорость которых увеличивается по мере удаления валков от места поступления расплава.

Важным параметром, влияющим на качество минеральной ваты (на диаметр волокон), является окружная скорость валков. По мере прохождения через валки расплав остывает, его вязкость возрастает и для вытягивания отдельных струек в волокна требуется больше энергии, поэтому необходимо увеличивать окружную скорость. Этого достигают за счет увеличения диаметра валков.

Процесс волокнообразования может идти только в случае прилипания расплава к поверхности валков, которое обеспечивается при нагревании валков до 500–600°C и увеличивается с повышением их температуры.

Диаметр волокон может составлять 5–15 мкм, количество неволоконистых включений 5–16 %.

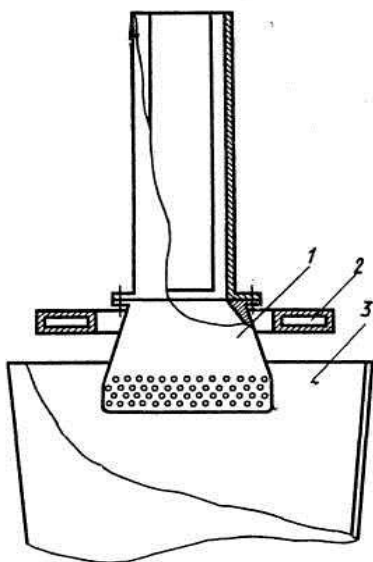
Нормальная работа многовалковых центрифуг обеспечивается при подаче расплава с температурой 1360–1380°C. Промышленные центрифуги имеют следующие параметры: частота вращения – 3000–6000 мин⁻¹, диаметры валков – 150–380 мм, производительность – 1700–3500 кг/ч.

Комбинированные способы основаны на использовании как центробежной силы, так и кинетической энергии пара или газа. В промышленности наиболее широкое применение получили центробежно-дутьевой и центробежно-фильерно-дутьевой способы.

Центробежно-дутьевой способ (ЦДС) предусматривает превращение струи расплава в пленку и струйки с помощью вращающейся чаши и последующее вытягивание струек в волокна под воздействием энергоносителя. Расплав по лотку стекает на внутреннюю часть боковой стенки раздаточной чаши, вращающейся с частотой вращения 1000–1200 мин⁻¹, распределяется по ее периметру и срывается с кромок чаши в виде пленки или струек. Последние попадают в поток энергоносителя, и под совместным воздействием центробежной и аэродинамической сил образуются волокна. Энергоноситель (пар, горячие газы) с большой скоростью истекает из отверстий диаметром 2–4 мм, расположенных на дутьевом кольце. Центрифуги такой конструкции работают устойчиво при следующих параметрах: температура расплава – 1300–1350°C, количество расплава – 1500–2500 кг/ч, давление энергоносителя в дутьевом кольце – 0,4–0,8 МПа.

Центробежно-фильерно-дутьевой способ наряду с центробежной силой дополнительно использует растяжение волокон в газовом потоке. Это так называемый TEL-метод разработан фирмой Сент-Гобен. Это самый эффективный метод получения тонкого штапельного стекловолокна (диаметр – менее 10 мкм). Схема установки приведена на рис. 6.

Струя расплава поступает в чашу из жаростойкой стали, вращающуюся с частотой до 3000 мин⁻¹. В нижней рабочей зоне чаша имеет перфорацию (от 2000 до 6000 отверстий), выполненную в несколько рядов. Диаметр отверстий может составлять от 0,2 до 2 мм. Изменение диаметра отверстий позволяет направленно формировать толщину струек расплава, которые выбрасываются из чаши через перфорацию под действием центробежной силы.



1 – распределительная корзина;
2 – кольцевое сопло; 3 – камера
волокноосаждения

Рисунок 6 – Схема установки

Чаша окружена кольцевым соплом, из которого со скоростью до 30 м/с и выше истекают горячие газы с температурой 1040–1050°С. Под совместным воздействием центробежной силы и газового потока струйки расплава вытягиваются в волокна и поступают в камеру волокноосаждения.

Этот способ позволяет получать практически бескорольковую вату с диаметром волокон до 10 мкм. Вследствие двухступенчатого режима формирования для ТЕМ-метод используется «длинное» устойчивое к кристаллизации стекло.

Производительность ТЕМ-машины составляет 20–30 т/сутки, при этой к стекловаренной печи может присоединяться до 4 машин.

Процесс формирования волокна при его получении из неорганического расплава схематично можно представить в виде трех стадий или этапов:

- стадии разделения – подготовительного этапа, – на которой масса расплава разделяется на отдельные струйки или частицы, подаваемые в зону формирования;
- стадии формирования – основного этапа – на которой образовавшиеся струйки или частицы расплава вытягиваются под действием центробежных или аэродинамических сил в волокна;
- стадии отверждения – заключительного этапа процесса, – на которой в результате охлаждения происходит отверждение пластичных волокон и фиксируется их геометрическая форма.

Принятая принципиальная схема получения волокна по способу ЦФД позволяет осуществить упорядоченный и управляемый процесс волокнообразования, а следовательно, получить тонкое и длинное волокно без неволокнистых включений. Важнейшими условиями создания такого процесса, как было установлено выше, являются значительное увеличение вязкости расплава, подаваемого в зону формирования, принудительное разделение массы расплава на отдельные тонкие струйки строго контролируемого дебита, относительно невысокая интенсивность воздействия потока энергоносителя на струйки расплава при вытягивании их в волокна.

Механизм процесса волокнообразования при способе ЦФД на основании визуальных наблюдений за работой центрифугально-дутьевой машины и его изучения с помощью скоростной киносъемки и импульсного фотографирования представляется в следующем виде.

Из фильеры вращающейся чаши вытекают струйки стекломассы, которые на участке длиной 5–15 мм располагаются в параллельных горизонтальных плоскостях. Струйки проникают в омывающий чашу и направленный вниз кольцевой поток горячих газов и нагреваются, при этом вязкость струек резко снижается. Под действием динамического напора энергоносителя траектория движения стру-

ек изменяется приблизительно на 90° . Турбулентный поток вытягивает струйки в тонкие волокна. На участке протяженностью 100–150 мм волокна находятся в пластичном состоянии, и в этой зоне продолжается их дальнейшее вытягивание. Волокна движутся по спирали вниз, одновременно вытягиваясь и вращаясь совместно с чашей. Поток энергоносителя штапелирует волокна после их отверждения на отрезки длиной 50–100 мм и уносит вниз на ленту приемного транспортера.

Таким образом, при соблюдении определенных условий процесс формования штапельного стеклянного волокна проходит упорядоченно, не сопровождаясь хаотическим разрушением струек стекломассы.

Способ ЦФД является комбинированным способом, при котором получение волокна происходит под влиянием как центробежных сил, так и действия потока энергоносителя. Центробежные силы обеспечивают:

- равномерное распределение стекломассы по внутренней поверхности центрифугальной чаши и стабильность режима питания фильер;
- истечение высоковязкой стекломассы через фильеры малого диаметра;
- радиальную траекторию струек вблизи места выхода из фильеры, устраняя тем самым возможность налипания стекломассы на внешнюю поверхность чаши;
- введение тонких струек в ядро потока энергоносителя.

Центробежные силы участвуют также в вытягивании струек стекломассы в волокна на горизонтальном участке их траектории. Увеличение центробежных сил желательно, так как позволяет применить составы стекол с большей вязкостью или уменьшить диаметр фильер с целью получения еще более тонкого волокна. Однако дальнейшее увеличение центробежных сил пока ограничивается допустимыми то условиями прочности напряжениями для существующих жаропрочных материалов.

Основными технологическими факторами, влияющими на процесс получения волокна центробежно-фильерно-дутьевым способом, являются количество и температура стекломассы, подаваемой в центрифугально-дутьевую машину, режим работы этой машины, т.е. температура и скорость потока энергоносителя, скорость вращения центрифугальной чаши. Дебит струи стекломассы регулируется с помощью установленного в дне фидера питателя, который обогревается электрическим током. В зависимости от режима нагрева питателя дебит можно изменять в достаточно широких пределах и поддерживать количество подаваемой в машину стекломассы с точностью $\pm 5\%$.

Волокно, получаемое способом ЦФД, как следует из таблицы, тонкое, достаточно длинное и не содержит неволоконистых включений. По своему качеству оно превосходит волокно, получаемое другими способами, лишь несколько уступая волокну РПВ. Такое качество волокна удалось достичь благодаря изменению характера процесса волокнообразования, подавая на переработку расплав высокой вязкости и применив принудительное разделение стекломассы на тонкие струйки.

Обеспечение непрерывности процесса питания фильер вместо ручной заправки первичных волокон и применение центрифугальных чаш с 5–6 тыс. фильер вместо используемых при способе РПВ питателей, имеющих 120–200 фильер, позволяет достичь многократного увеличения производительности при получении

волокна способом ЦФД. Так, производительность центрифугально-дутьевой машины составляет 2500 кг супертонкого волокна в сутки, в то время как съем волокна с одного питателя РПВ равен 250 кг/сут.

Сравнение способа ЦФД с другими способами получения волокна

Способ получения волокна	Производительность, кг/ч	Характеристика волокна		
		средний диаметр волокна, мкм	средняя длина волокна, мм	содержание неволокнистых включений, %
Центробежный многовалковый способ получения минерального волокна (ЦВ)	700–1500	5–7	20–40	15–35
Вертикальный раздув струи стекломассы потоком пара или воздуха (ВРП)	200–350	10–13	20–50	3–5
Центробежно-дутьевой (ЦД)	2000–3000	5–10	20–30	15–20
Раздув первичных стеклянных волокон потоком высокотемпературного, энергоносителя (РПВ)	8–12	2–4	30–120	–
Центробежно-фильтродутьевой способ получения стеклянного волокна (ЦФД)	180–350	6–8	50–100	–
	80–120	2–5	20–40	–

Важным преимуществом способа ЦФД является его универсальность. Возможность регулирования технологических параметров и замены центрифугальных чаш позволяет вырабатывать этим способом волокно в весьма широком диапазоне диаметров, начиная от 2 мкм до 12–15 мкм. Таким образом, на одном и том же оборудовании по этой технологии можно выпускать очень разнообразный ассортимент теплозвукоизоляционных изделий.

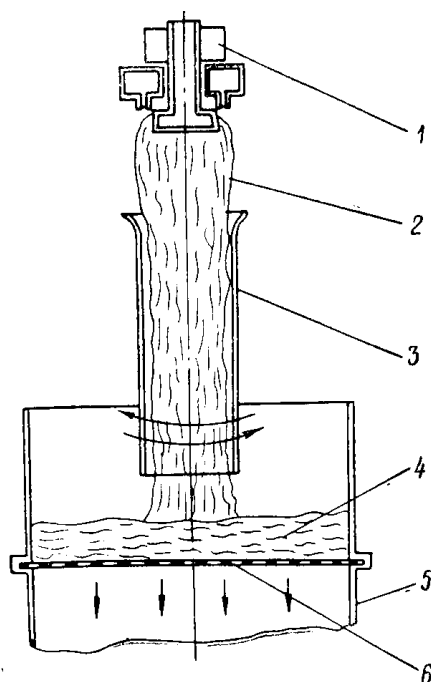
К недостаткам способа ЦФД следует отнести применение специальных составов стекол на основе многокомпонентной шихты и борсодержащего сырья, более сложную конструкцию оборудования для получения волокна, ограниченный срок службы центрифугальных чаш, изготавливаемых из легированных хромоникелевых высокожаропрочных сплавов.

Получение стекловолокнистых изделий. Формирование минераловатного (стекловатного) ковра осуществляется в камерах волокноосаждения.

Формование стекловолокнистого ковра представляет собой процесс осаждения потока волокон, сходящих с центрифугальных чаш, в виде непрерывного ковра на движущейся ленте конвейера. По пути движения волокон на них наносят раствор связующего. Важным условием получения изделий высокого качества является равномерность распределения волокна при формовании стекловолокнистого ковра.

При получении волокна способом ЦФД равномерное распределение волокна на ленте приемного конвейера затруднено, так как волокна движутся с большой

скоростью совместно со струей горячих газов. Поток горячих газов вместе с волокном образуют вращающийся полый столб («чулок»), который сохраняет свою структуру при движении в камере волокноосаждения и на ленте приемного конвейера распределяется неравномерно. С целью повышения равномерности распределения волокна на ленте могут быть применены два способа раскладки волокна – механический и аэродинамический. При механическом способе раскладки (рис. 7) волокно проходит через раскладывающее устройство, которое совершает возвратное движение перпендикулярно направлению движения ленты конвейера и равномерно раскладывает волокно по ширине ленты конвейера. В качестве раскладывающих устройств могут быть использованы диффузоры или трубы. Они устанавливаются под машинами ЦФД на расстоянии 300–500 мм от чаши. Частота колебаний может изменяться в пределах 30–100 двойных качаний в минуту.



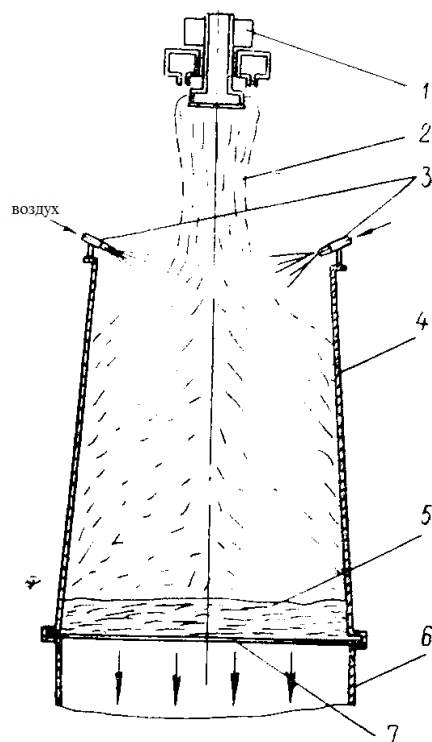
1 – машина ЦФД; 2 – стекловолокнистый «чулок»; 3 – раскладывающее устройство; 4 – стекловолокнистый ковер; 5 – камера отсоса; 6 – лента конвейера

Рисунок 7 – Схема механической раскладки волокна на ленте приемного конвейера

Способ механической раскладки обеспечивает равномерное распределение по ширине приемного конвейера непропитанного раствором связующего волокна. При раскладке волокна с нанесенным на него связующим происходит налипание волокна на стенки раскладывающего устройства, уменьшение его проходного сечения и образование комков волокна. Это приводит к ухудшению раскладки на приемном конвейере.

При аэродинамическом способе раскладки (рис. 8) формирование ковра осуществляется в результате отделения волокна от потока газов путем просасывания его через перфорированную ленту конвейера. Для получения ковра равномерной толщины необходимо равномерное распределение волокна в потоке газов над лентой конвейера. Это достигается разрушением «чулка» с помощью соот-

ветствующим образом направленных струй воздуха, вытекающих из раскладывающих сопел.



1 – машина ЦФД; 2 – стекловолкнистый «чулок»; 3 – раскладывающие сопла; 4 – камера волокно-осаждения; 5 – стекловолкнистый ковер; 6 – камера отсоса; 7 – лента конвейера

Рисунок 8 – Схема механической раскладки волокна на ленте приемного конвейера

Аэродинамический способ раскладки осуществить просто, и он обеспечивает достаточно равномерное распределение волокна на приемном конвейере. Поэтому в настоящее время он применяется при производстве изделий способом ЦФД.

Формование ковра происходит на приемно-формующем устройстве. Приемно-формующее устройство включает в себя следующее оборудование: камеру волокноосаждения, раскладывающие сопла, форсунки для нанесения связующего на волокно, приемный конвейер и систему отсоса смеси продуктов сгорания и воздуха. Камера волокноосаждения представляет собой открытую сверху и снизу шахту прямоугольной или пирамидальной формы. Ее верхнее сечение расположено под машинами ЦФД на 400–700 мм ниже центрифугальных чаш. Камера волокноосаждения направляет поток газо-воздушной смеси и взвешенных в нем волокон на ленту приемного конвейера. Для этого высота камеры должна составлять 3,6–4,5 м, угол наклона стенок не должен превышать 12° , а площадь нижнего сечения необходимо выбирать с таким расчетом, чтобы скорость движения газов в камере на уровне сетки конвейера составляла 3–6 м/с. Внизу в выходной части камеры волокноосаждения установлен вращающийся прижимной барабан. Он производит предварительное уплотнение стекловолкнистого ковра.

На волокно подается связующее методом пульверизации через форсунку. Чаще всего это фенолформальдегидные смолы, в которые вводятся добавки для улучшения кроющей способности, снижения хрупкости. Концентрация смолы в связующем составляет до 30%. Могут использоваться карбамидные смолы, однако они менее водостойки. Для закрепления волокон в местах их контакта должны быть образованы клеевые соединения. От качества и количества этих соединений зависят теплоизоляционные свойства изделий.

Для приготовления раствора связующего при производстве изделий из стекловаты применяются следующие сырьевые материалы и компоненты: фенолформальдегидная смола, карбамид (сухой), аммиак водный, сульфат аммония, масло смягчитель (масляная эмульсия), силан, силиконовая эмульсия. Каждый компонент дозируется; для транспортировки используются центробежные насосы. В процессе приготовления раствора связующего применяется вода.

После введения связующего происходит уплотнение ковра. Далее производится тепловая обработка при температуре от 130 до 250°C (температура зависит от вида связующего). При этом происходит удаление влаги и отверждение связующего. Время термической обработки составляет от 3 до 18 мин.

Стекловолокнистый «ковер, пропитанный раствором связующего, поступает на тепловую обработку в конвейер сушки и отверждения связующего. При тепловой обработке его в конвейере удаляется влага и происходит отверждение связующего. Термореактивные синтетические смолы, применяемые для изготовления изделий ЦФД, в результате процесса полимеризации или поликонденсации необратимо переходят в твердое, неплавкое и нерастворимое состояние. По окончании процесса отверждения стекловолокнистый ковер приобретает каркасность (прочность), и фиксируются его толщина и форма.

Далее происходит охлаждение ковра на открытом конвейере, раскрой и упаковка. Минераловатные плиты маркируются по плотности, выраженной в кг/м³. Выпускаются плиты марок 75, 125, 175, 225. От плотности зависит теплопроводность изделий, которая составляет от 0,047 до 0,054 Вт/м·К.

2. Композиционные материалы на основе стекловолокна

2.1. Использование стекловолокна в композиционных материалах

Композиционные материалы (КМ) образуются при объемном сочетании химически разнородных компонентов с четкой границей раздела между ними, при этом химическое взаимодействие между компонентами отсутствует. КМ обладают свойствами, которыми не могут обладать каждый из компонентов в отдельности.

Один из компонентов, обладающих непрерывностью по всему объему, является матрицей. Наполнитель – прерывистый компонент, считается усиливающим или армирующим. Наполнителями являются порошкообразные частицы (микрочастицы) или волокнистые материалы (волокна, нити, ленты, сетки, ткани).

Волокно и материалы на его основе используются в качестве армирующего компонента в производстве стеклопластиков и при получении стеклофибробетона.

В зависимости от ориентации волокон выделяют следующие группы КМ:

1) ориентированные, которые делятся на однонаправленные (в качестве армирующего материала используются нити) и со сложной схемой армирования (в качестве армирующего материала используются ленты, ткани);

2) хаотически армированные – в качестве армирующего материала используются рубленая и непрерывная нити.

Наибольшую прочность и жесткость однонаправленные КМ имеют вдоль направления волокон. На рис. 9 представлены диаграммы растяжения волокон, матрицы и однонаправленного композиционного материала.

Прочность композиционного материала при растяжении определяется выражением:

$$\sigma^{KM} = \sigma^M (1 - V^B) + V^B \sigma^B,$$

где σ^{KM} – предел прочности при растяжении композиционного материала; σ^M – предел прочности при растяжении матрицы; V^B – объемная доля волокна; σ^B – предел прочности при растяжении волокна.

Зависимости прочности КМ от объемной концентрации волокон представлены на рис. 10.

Если $V^B < V_{min}$ прочность композиции уменьшается пропорционально увеличению объемной доли волокон, а при $V^B > V_{min}$ возрастает. При малых значениях V^B прочность КМ ниже, чем прочность неармированной матрицы, поскольку введение волокон равносильно введению нитевидных пор. По мере увеличения объемной доли волокна прочность КМ возрастает, однако при V^B больше 0,7 появляются трещины и расслоения, поэтому это верхняя граница содержания волокна.

На прочность композитов влияют дефекты микроструктуры (поры, микротрещины, расслоения, полости).

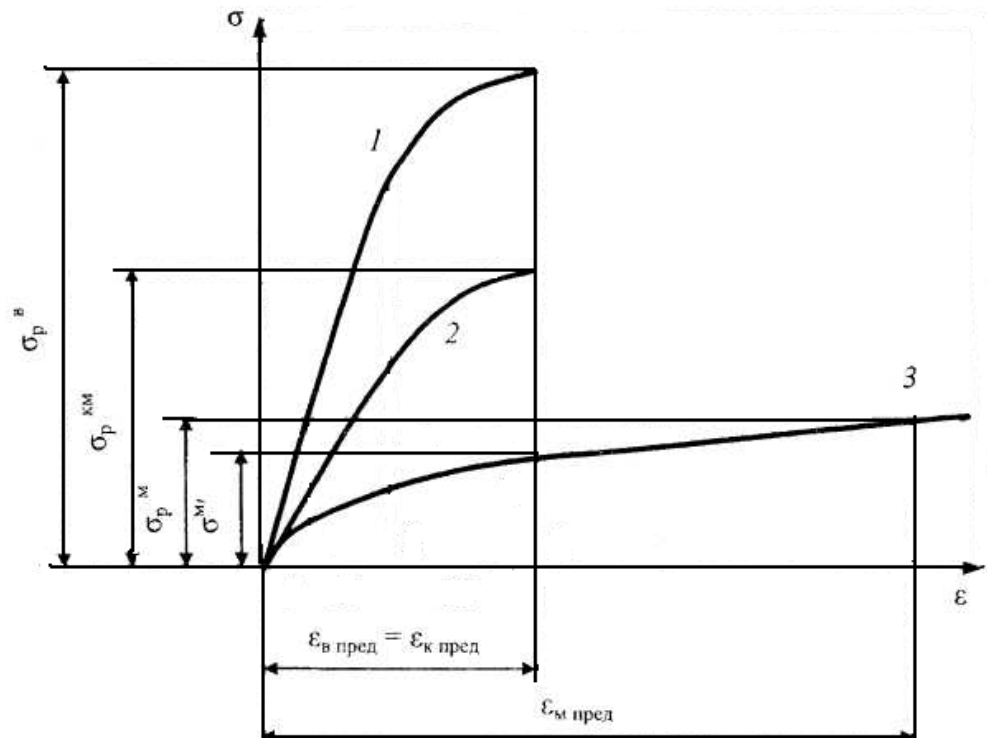


Рисунок 9 – Диаграмма растяжения волокон (1), матрицы (3) и однонаправленного композиционного материала (2)

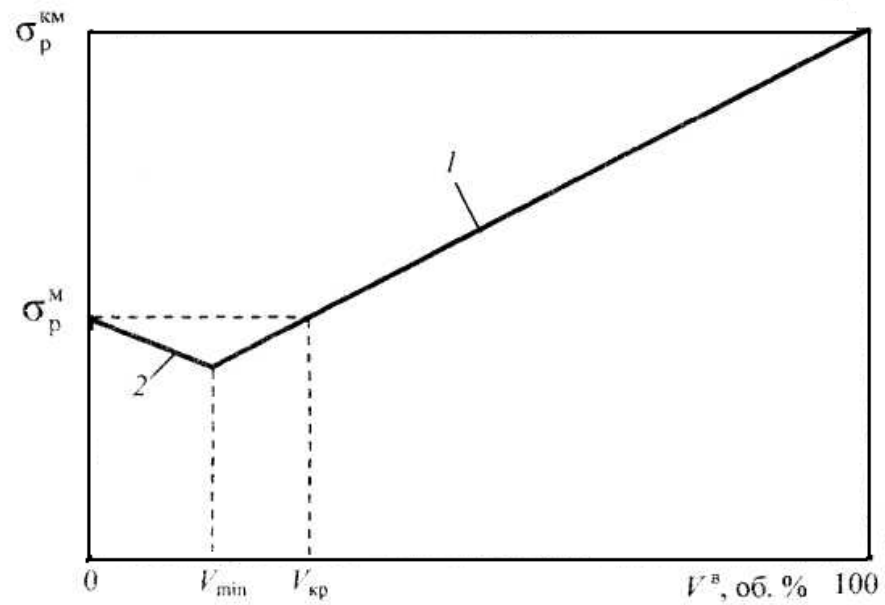


Рисунок 10 – Зависимость прочности однонаправленно армированных КМ от объемной концентрации волокон

2.2. Стеклопластики

Свойства стеклопластиков. Стеклопластики сочетают высокую прочность с относительно небольшой плотностью. Они используются в качестве конструктивных материалов.

По основным свойствам стеклопластики делят на высокопрочные, коррозионностойкие, электроизоляционные, теплозащитные.

При получении стеклопластиков используются следующие виды связующих:

1) термопластичные – для них возможны обратимые переходы жидкость – твердое при нагреве – охлаждении;

2) термореактивные (олигомеры) – под действием тепла, катализаторов необратимо переходят в твердое состояние (смолы, например эпоксидные).

Предел прочности при растяжении однонаправленного стеклопластика в направлении волокна зависит от вида волокна и составляет:

1600 МПа – при использовании волокна типа «Е»;

2100 МПа – при использовании волокна типа «S».

В направлении, перпендикулярном осям волокон, предел прочности при растяжении зависит от свойств связующего и составляет 20–40 МПа.

Прочность неориентированных стеклопластиков не зависит от направления измерения и составляет 150–160 МПа. Как видим, прочность таких стеклопластиков существенно ниже, чем у ориентированных, однако они гораздо дешевле.

Для большинства композитов параметры прочности изменяются пропорционально объемной доле волокон. Практика показала, что, исключая очень низкое объемное содержание волокон, матрица на прочность КМ влияет мало. Верхний предел прочности композита определяется в основном максимальной объемной долей волокна, которой можно достичь без потери целостности матричной фазы. Она редко превышает 65–70%.

Прочность при растяжении композитов, содержащих однонаправленные дискретные волокна, зависит от относительных величин средней длины волокна, при этом критическая длина волокна может составлять 50 диаметров волокна. Композиты, содержащие волокна гораздо большей длины, обладают прочностью, приближающейся к прочности соответствующего материала, армированного непрерывными волокнами. По мере уменьшения длины волокон эффективность упрочнения падает до тех пор, пока длина волокон не станет меньше критической и разрушение контролируется вытягиванием волокон. Дискретные волокна всегда упрочняют КМ слабее, чем непрерывные.

Плохая соосность волокон существенно снижает эффективность упрочнения КМ, армированных дискретными волокнами. На практике для однонаправленных дискретно армированных КМ эффективность упрочнения составляет 50–70%.

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на прочность композитов, армированных как непрерывными, так и дискретными волокнами, являются дефекты микроструктуры – поры, микротрещины, расслоения, полости и др. В КМ на основе полимерных матриц малая объемная доля полостей влияет в большей степени на те прочностные свойства, которые зависят от целостности, обеспечи-

ваемой матрицей. На практике при изготовлении армированных пластиков можно ограничить пористостью до 5%, а с помощью специальных методов, используемых при изготовлении элементов специальных конструкций, удастся снизить ее до 0,5%.

Технологические стадии получения изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ).

1. Подготовка армирующего материала (удаление замазливателя, обработка аппретами, которые повышают прочностные связи волокон со связующим, снижают водопоглощение ПКМ).

2. Приготовление связующего – компаунда, который включает:

- основной компонент (смола);
- отвердители;
- катализаторы;
- пластификатор;
- пигмент;
- растворитель.

Основная характеристика компаунда – жизнеспособность – сохранение в течение определенного времени технологической вязкости в заданных пределах.

3. Пропитка – нанесение компаунда на поверхность армирующего материала и заполнения им объема между волокнами.

Изделия из ПКМ получают двумя способами:

1) мокрым – волокна пропитываются жидким связующим непосредственно перед намоткой, т. е. пропитка совмещена с формованием изделия.

2) сухим – пропитка выделяется в самостоятельную операцию. Из армирующего материала получают препреги – нити, ленты, ткани, которые после пропитки подсушены и частично отверждены. Прием используют при формовании изделий сложной формы.

Методы пропитки:

- протягивание арматуры сквозь жидкое связующее;
- пропитка купающимся роликом;
- принудительная (вакуумная, гидравлическая – прокачивание жидкого связующего через арматуру).

4. Формование изделий производится следующими основными способами:

1) прессование из предварительно пропитанных нитей или ткани.

При прессовании листовых материалов собирают пакеты и уплотняют на прессах при давлении до 15 МПа (стеклотекстолит).

Получают также изделия сложной конфигурации (лопатки, панели). Температура и время прессования изделий зависят от вида связующего;

2) контактное формование (ручное изготовление).

Проводится в следующей последовательности: на матрицу (гелькоут) укладывается стеклоткань, проводится пропитка связующим с помощью валика. Таким образом изготавливаются корпуса лодок, катеров, кузова автомобилей и т. п.;

3) напыление – осуществляется с помощью распылительного пистолета. Напыляется в матрице полимерная смола одновременно с рубленым ровингом.

Используется при производстве крупных изделий из стеклопластика (корпуса катеров, лодок, яхт, кабины автотранспорта);

4) инъекция смолы в закрытую форму.

В качестве оснастки используются матрица и контрматрица. Между ними укладываются стеклоткань, стекломат, затем под давлением смесь полиэфирная смола – отвердитель. Способ используется при изготовлении крупных партий изделий;

5) метод намотки – пропитанная связующим арматура наматывается на оправку. Применяется для изготовления изделий, имеющих форму тел вращения, например труб;

б) пултрузия – вытягивание стеклопластиковых профилей через нагретую до 150°C фильеру стекловолокнистых материалов, пропитанных связующим. Применяется при изготовлении оконного профиля, ограждающих и несущих конструкций;

7) отверждение. В процессе отверждения связующего создается конечная структура КМ, формируются его свойства и фиксируется форма изделий.

Технологические характеристики процесса отверждения:

а) точка гелеобразования – связующее утрачивает текучесть (утрачиваются технологические качества);

б) температура стеклования (интервал 10–20°C) – вязкость соответствует вязкости твердого тела;

в) температура деструкции, при которой начинается разложение полимера (разрыв молекулярных связей). Устойчивость к деструкции – показатель термостабильности связующего.

Реакция отверждения (полимеризация) может протекать до конца (нет реакционноспособных групп) только в случае, если температура отверждения выше температуры стеклования.

В отвержденном КМ возникают следующие напряжения:

а) структурные – вызываются натяжением арматуры при намотке;

б) усадочные – возникают в волокнах и связующем из-за усадки при отверждении КМ, которая составляет от 2 до 30%. Они могут привести к растрескиванию изделия;

в) термические – связаны с разностью температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) арматуры и связующего ($\alpha_{св} \gg \alpha_{вол}$).

Все напряжения суммируются. Со временем они релаксируют, потому нагрев и охлаждение изделий следует производить с малой скоростью.

2.3. Стеклофибробетон

Стеклофибробетон (СФБ) – это армированный волокнами бетон.

При его получении используются щелочестойкие волокна, волокна из стекла типа Е, базальтовые волокна.

В состав стеклофибробетона входит цемент, кварцевый песок, щелочестойкое волокно, вода.

В процессе твердения СФБ происходит взаимодействие матрицы с волокном. рН матрицы – 12–13. Следовательно, происходит растворение стекла, которое замедляется по мере твердения бетона. Поэтому оптимальным является использование щелочестойких стекол.

СФБ – облицовочный материал, из него могут быть изготовлены изделия слоистой структуры.

Способы изготовления изделий:

- предварительное смешение компонентов (используется рубленый ровинг, штапельное волокно) и укладка смеси в форму;
- контактное формование;
- пневмонабрызг компонентов на форму;
- намотка (применяется при изготовлении изделий, имеющих форму тел вращения, – трубы, колонны);
- виброэкструзия (базальтоцемент);
- центрифугирование;
- вибропогружение волокна.

СФБ – это прежде всего очень привлекательный по своему внешнему виду и долговечный облицовочный материал. Из него могут быть изготовлены изделия самой разнообразной формы и профиля, включая наиболее сложные.

СФБ идеально подходит для изготовления легких сборных панелей для наружной обшивки стен современных зданий. Преимуществом СФБ-панелей является их малый вес, что дает ощутимую экономию на транспортных расходах, погрузочно-разгрузочных операциях и при монтаже. Другими явными преимуществами стеклофибробетона являются его долговечность, стойкость к химическому воздействию, негорючесть и высокие звуко- и теплоизоляционные свойства.

Армирование волокном увеличивает прочность на изгиб (в сравнении с железобетоном) в 4–5 раз, на растяжение – в 3–4 раза, ударная прочность возрастает в 15–20 раз. Более высокие показатели достигаются при направленном армировании. При армировании волокном снижается материалоемкость изделий, облегчается конструкция.

Высокие прочностные и эксплуатационные показатели СФБ, пластичность материала обеспечили ему широкое применение в сборно-монолитном жилищном и других видах строительства. Использование СФБ-конструкций позволяет создать качественно новый уровень фасадов зданий.

Область применения СФБ-конструкций достаточно обширна, особенно эффективны тонкостенные плиты, комплексные облегченные стеновые панели с эффективными типами утеплителей, изделия и сооружения с пространственным конструктивным решением, в том числе элементы малых архитектурных форм, конструкции оформления фасадов, входов в здания и т. д.

Формование СФБ-конструкций позволяет получать различные пространственные формы: с глубокими выемками, большими проемами криволинейного очертания, рельефом и т. п. Это позволило широко использовать СФБ при реставрации исторических зданий.

3. Технология эмалирования металлов

3.1. Эмали и защитные покрытия

История развития эмалей. Эмалирование имеет более чем трехтысячелетнюю историю. Техника эмалирования определялась временем и модой, потребностью оформления изделий и техническими возможностями, обусловленными уровнем развития производительных сил.

Первым появилось эмалирование драгоценных металлов. В качестве эмалей в те времена применяли легкоплавкие, окрашенные свинцово-калиевые стекла. По технике нанесения различали такие эмали:

- выемчатые (email cfaampleve), заливаемые в выемки и углубления в металле, создающие изобразительную композицию;
- перегородчатые (email cloisonne), разделенные перегородками, припаянными к поверхности изделия, на ячейки, заполненные разноцветной стеклообразной массой;
- сплошные, закрывающие всю поверхность изделия;
- ажурные (email a jour) - прозрачные эмали, заливаемые в сквозные прорезы (ажуры), изображающие узоры на изделиях;
- живописные (email des peintres), наносимые в виде цветного рисунка на слой одноцветной эмали.

В ранний период новой эры искусство эмалирования достигло высшей точки развития в I—III вв. в Греции, у кельтских племен в Британии, а в V—XII вв. – в Персии и Византии. На Руси древнейшие изделия с применением эмали относятся к III–V вв. В Приднепровье, а также в районах рек Оки и Десны при раскопках были обнаружены образцы выемчатой эмали на меди.

Развитие техники обработки драгоценных металлов в VIII в. обусловило появление классических византийских перегородчатых эмалей. Опыт Византии оказал решающее влияние на развитие техники эмалирования в Европе в средние века. В начале X века в Киевской Руси применяли оригинальную технику перегородчатой эмали, получаемой из местных материалов.

В XII в. эмалирование получило значительное развитие во французском городе Лиможе и в области Рейн-Маас, Лимож превратился в ведущий центр массового производства религиозной утвари с использованием различных видов выемчатых, а в XV–XVI вв. – совершенно новых по технике исполнения живописных эмалей, получаемых путем нанесения изображений из цветной эмали на слой однотонной эмали на металлической фольге.

В XI–XII вв. на Востоке для украшения оружия, а в XIII–XIV вв. в Венеции использовали эмаль-чернь (от латинского *rigellus* – черноватый) – черную массу из серебра, меди, свинца, серы, буры наносили на выгравированное или травленое изображение и обжигали на слабом огне. Ныне эта техника применяется в Индии, Сиаме, на тульских изделиях.

Начиная со второй половины XIX века производство эмали в России расширяется и приобретает постоянный характер. В конце XIX–в начале XX вв. эма-

ли изготовлялись в мастерских при Академии Художеств В.И. Селезневим. В дальнейшем цветные эмали выпускались Дулевским фарфоровым заводом.

Вторую половину XVIII века можно считать началом технического эмалирования. В 1785 г. на металлургических заводах Лаххамера (Германия) впервые были покрыты эмалью чугунные посуда, детали каминов и печей. В 1810 г. начали эмалировать сталь, а в 1836 г. – изготовлять стальную эмалированную посуду.

В 1839 г. впервые появилось деление на грунтовую и покровную эмали. Только к концу XIX века с появлением способов получения дешевой малоуглеродистой стали стало возможным промышленное эмалирование стали.

В 30-х годах XIX века в России начало развиваться производство эмалированных черных металлов. К 1940 году в СССР примерно 20 заводов изготовляли стальные и чугунные эмалированные изделия. В послевоенный период выпуск их увеличился в 10 раз, что обеспечивалось реконструированными действующими заводами и новыми крупными, хорошо оборудованными, механизированными предприятиями. На них было организовано эмалирование не только посуды, но и деталей холодильников, бытовой газовой аппаратуры, стальных труб, химических аппаратов.

Классификация эмалей. Эмаль – стекловидный материал, который предназначен для получения покрытий по металлу.

Основой эмалей являются щелочноалюмоборосиликатные стекла. Добавки других компонентов придают им требуемые свойства.

Эмали можно классифицировать по следующим показателям.

По структуре эмали делятся на стекловидные и стеклокристаллические.

По основным функциям эмали подразделяются на грунтовые, покровные, безгрунтовые, бортовые и декоративные.

Грунтовая эмаль (грунт) представляет собой промежуточный слой между металлом и покровной эмалью, обеспечивающий прочное соединение этих различных по своей природе материалов. Грунт также изолирует покровную эмаль от непосредственного воздействия на нее металла в процессе обжига. Для прочного сцепления с металлом в грунты вводят оксиды сцепления. Чаще всего применяют оксиды кобальта и никеля, причем более активным является CoO , поэтому его вводят в количестве 0,2–1 мас. %, а оксида никеля до 2 мас. %.

Грунт должен удовлетворять следующим требованиям: иметь температурный коэффициент линейного расширения, близкий, но несколько меньший, чем у металла; хорошо смачивать металл; поверхностное натяжение грунта должно отличаться от такового для покровной эмали с целью предотвращения явления динактивности – взаимного проникновения расплавов этих слоев; оптимальная вязкость при обжиге должна находиться в пределах 10^2 – 10^3 Па·с; иметь широкий интервал обжига и не кристаллизоваться при многократных обжигах.

Значения свойств определяются химическим составом грунтов, основным компонентом которых является кремнезем (35–60 мас. %). Для повышения температурного коэффициента линейного расширения и легкоплавкости в грунты вводят значительное количество щелочных оксидов (15–20 мас. %), преимущественно Na_2O или K_2O . Для снижения температуры плавления, улучшения смачиваемости

и растекаемости расплавов в состав грунтов вводят борный ангидрид в количестве до 25 мас.%, который уменьшает вязкость и особенно поверхностное натяжение.

Покровные эмали наносятся на слой грунтовой эмали и обеспечивают требуемые потребительские и декоративные свойства покрытия. Для внутреннего покрытия чаще применяют белые (глушеные) эмали, для наружного – как белые, так и цветные.

Глушение покровной эмали происходит за счет преломления, отражения и дифракции света на частицах глушителя. Глушение достигается главным образом за счет кристаллизации при введении в шихту глушителей – соединений, которые хорошо растворяются в расплаве при варке стекла и кристаллизуются при обжиге покрытия (TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , соединения фтора, Sb_2O_5). Глушение усиливается с увеличением разности показателей преломления глушителя и эмали. Оптимальный размер частиц глушителя составляет 0,2–1 мкм. При обжиге наиболее распространенных титансодержащих эмалей выделяются кристаллы анатаза, при этом формируется мелкокристаллическая структура. В случае кристаллизации рутила выделяются крупные кристаллы желтоватого цвета и происходит окрашивание покрытия. Наилучшее глушение эмали, которое оценивается показателями белизны, обеспечивается при совместном введении TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 .

Промышленные составы эмалей часто содержат соединения фтора: плавиковый шпат CaF_2 , криолит Na_3AlF_6 , кремнефторид натрия Na_2SiF_6 . В этом случае при обжиге эмалей выделяются NaF , AlF_3 . Фториды обладают слабым глушащим действием, поэтому вводятся в комбинации с другими глушителями. Из-за отрицательного влияния фтористых соединений на окружающую среду разрабатываются бесфтористые эмали.

Основой для получения эмалей является система $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Остальные оксиды в составе эмалей служат для улучшения их свойств. Составы эмалей включают, мас. %: SiO_2 – 37–50, B_2O_3 – 10–20, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 12–20, Al_2O_3 – 2–12. Содержание TiO_2 в белой эмали составляет 12–20 мас. %. Уникальным по своему влиянию на свойства стеклопокрытий является оксид бора. Он повышает смачивающую способность расплава, снижает вязкость, поверхностное натяжение, что обеспечивает хорошую растекаемость покрытия.

Безгрунтовые эмали делятся на цветные и белые. Цветные получают на основе смесей грунтов и покровных эмалей и при синтезе специальных составов, содержащих активаторы сцепления, которые интенсивно окрашивают эти эмали. Белые безгрунтовые эмали либо содержат в качестве активаторов сцепления соединения молибдена, олова и мышьяка, либо наносятся на никелевый подслоя, получаемый электрохимическим или химическим осаждением на стальной подложке. Наибольшее распространение эмали этого типа получили в производстве бытовой техники, архитектурно-строительных деталей и внедряются для покрытия труб, теплообменников и т. п. В связи с этим они должны быть химически стойкими и термостойкими.

Декоративные эмали служат для нанесения рисунков, узоров, надписей на эмалированные изделия. Это эмали с температурой обжига 500–800°C, состоящие

из легкоплавкой, чаще свинецсодержащей или титановой фритты и окрашивающих пигментов.

По области применения эмали классифицируются на эмали для посуды и бытовой техники, санитарно-технических и архитектурно-строительных изделий, химической и нагревательной аппаратуры, изделий медицинского и фармацевтического назначения; для защиты деталей двигателей внутреннего сгорания; для микроэлектроники и электротехники; для временной защиты заготовок в металлургии и машиностроении; для изготовления ювелирных изделий и др.

По составу защищаемого металла эмали предназначаются для черных металлов (малоуглеродистые и легированные стали и сплавы, чугун), легких металлов (алюминий, титан, магний, ниобий и их сплавы), цветных и благородных металлов (медь, серебро, золото, платина и их сплавы).

По способам нанесения подразделяют: эмали для шликерного и пудрового нанесения; эмали для нанесения в полях высоких напряжений электростатическим, электрофоретическим способом.

В последнее время появилась классификация коммерческих эмалевых полуфабрикатов, учитывающая степень их готовности к использованию: Ready and Easy (готовые и легкие для применения), Ready to Use (готовые к применению), Ready to Mill (готовые к измельчению). Это связано с тем, что крупнейшие зарубежные фирмы-изготовители эмалевых фритт и порошков из них, такие как Ferro, Pemko, Wendell, поставляют смеси, не раскрывая составов фритт, мельничных добавок, в том числе пигментов, и способов их приготовления.

Традиционная технология нанесения эмалевых покрытий включает нанесение и обжиг грунтовой эмали, нанесение покровной эмали на обожженный слой грунта и ее обжиг (2 слоя/2 обжига). Толщина слоев составляет до 0,2 мм. Вязкость при температуре обжига, поверхностное натяжение, температура размягчения покровных эмалей должны быть ниже, чем у грунтовых.

Возможно нанесение на слой порошка грунта покровной эмали с однократным обжигом (2 слоя/1 обжиг). При этом толщина грунтового слоя должна быть не более 0,08 мм, покровной эмали – 0,1 мм, что возможно при более тонком помоле фритты (размер частиц не более 40 мкм). При однократном обжиге двух слоев грунтовая эмаль должна быть более легкоплавкой, чем покровная.

Технология варки эмали и оборудование. В зависимости от типа эмали, цвета, объема выпуска применяют печи различных типов и производительности.

Тигельные печи предназначены для варки большого ассортимента эмалей в небольших количествах и обеспечивают возможность быстрой смены составов. Производительность таких печей зависит от количества и емкости тиглей. Количество тиглей колеблется в пределах 1–10 шт., а емкость – от 0,2 до 500 л. Удельный расход тепла для печей на 2–4 тигля достигает 41 900–61 850 кДж/кг эмали, а коэффициент полезного действия составляет от 4 до 7%.

Ванные печи предназначены для непрерывной плавки эмалей, обычно грунтовых. По конструкции они сходны с малыми стекловаренными печами. Однако отсутствие полного осветления и дегазации, а также более низкая температура варки позволяют упростить конструкцию печей этого типа. Ванная печь для варки

эмали представляет собой удлиненный, мелкий бассейн с наклонным подом, имеющий с одной стороны загрузочное приспособление, а с другой – отверстие для выпуска расплава эмали. Слой расплава толщиной в среднем около 0,1 м находится в движении, непрерывно перемещаясь от места загрузки к месту выпуска расплава. Малая толщина слоя расплава обеспечивает его равномерное движение. Непрерывный выпуск эмали тонкой струей обеспечивается установкой специальных горелок, обогревающих выпускной лоток и струю расплава.

Ванные печи могут обогреваться всеми видами топлива, но наиболее производительными являются электрические печи или печи смешанного газозлектрического типа. Удельный расход энергии для электрической ванной печи составляет 3,5–4,5 МДж/кг фритты. В электрических ваннах печах в качестве нагревательных элементов применяют электроды, изготовленные из молибдена или из диоксида олова и сплавов железа с хромом. Расплавленная эмаль представляет собой электрический проводник, сопротивление которого уменьшается с ростом температуры. Слой шихты защищает расплав от потерь тепла и снижает угар компонентов.

Вращающиеся печи наиболее часто используются в эмалеварении. Они бывают периодического действия пламенные. Цикл работы включает периоды разогрева печи после выпуска эмалевого расплава, засыпки шихты, варки и выпуска расплава. Длительность цикла зависит от состава шихты, емкости печи, температуры варки и составляет от 1 до 4 ч. Максимальные температуры, достигаемые во вращающейся печи, составляют 1250–1450°C.

В качестве огнеупора во вращающейся печи используются высокоглиноземистые муллитовые, муллитокорундовые, корундовые, электроплавленные бадделеито-корундовые изделия. При футеровке следует использовать раствор, близкий по составу к огнеупору. Толщина футеровки колеблется от 100 до 200 мм. С целью уменьшения потерь тепла через кладку часто между барабаном и огнеупором помещают слой асбеста.

Подготовленную для варки шихту в контейнере-смесителе краном подают на загрузочную площадку, расположенную над приемным бункером печи. Из печи должна быть слита вся ранее выплавленная эмаль. Печь должна быть прогрета до 1200°C и установлена загрузочным отверстием в верхнее положение. Затем открывают выгрузной люк контейнера, и шихта самотеком через воронку поступает в печь. При этом прекращается подача газа и воздуха в печь во избежание выноса компонентов шихты. После загрузки шихты через 15 мин печь поворачивают на 90° и затем переводят на непрерывное вращение со средней скоростью 0,1–0,5 об/мин, продолжив при этом прерванную подачу газа и воздуха.

В процессе варки печь периодически останавливают в разных положениях для стекания со стенок более жидкого расплава и прогрева слоя эмали, прилегающей к футеровке печи. Максимальная температура варки должна достигаться за 20–30 мин до ее окончания.

Передача тепла шихте и расплаву во вращающейся печи осуществляется: излучением от пламени факела; от нагретых газов и от внутренней поверхности фу-

теровки, не закрытой шихтой и расплавом; теплопроводностью от футеровки, находящейся в соприкосновении с шихтой или расплавом.

Удельный расход тепла на варку зависит от температуры и состава эмали и составляет от 65000 до 150 000 кДж/кг фритты.

Грануляцию расплава осуществляют несколькими методами: в воде, струей воды и на воздухе.

Грануляция в воде состоит в том, что расплав тонкой струей выпускают в бак с холодной водой, в двойном дне которого имеются мелкие отверстия для спуска воды, задерживающие гранулы. Емкость бака должна в 4–5 раз превышать объем гранулируемого расплава. Грануляция производится при постоянном притоке холодной воды.

Грануляция водяной струей отличается тем, что на выпускаемую в воду струю расплава направляют почти под прямым углом струю воды. При этом способе происходит резкое охлаждение расплава и получают более мелкие, равномерные гранулы, что сокращает время помола фритты на 2–3 ч.

Гранулы сушат в сушилах разнообразных конструкций, начиная от самых примитивных периодического действия до непрерывно действующих барабанного типа большой производительности, в которых сухой горячий, очищенный от пыли воздух подается навстречу поступающим гранулам. Сушильные устройства изготавливают из нержавеющей стали и футеруют керамическими плитками.

Воздушная грануляция заключается в прокате струи эмалевого расплава, вытекающей из печи и проходящей между двумя охлаждаемыми изнутри проточной водой стальными, слегка рифлеными валками. При этом получают ленту из эмали толщиной около 0,8 мм и шириной 0,50–0,60 м. Эмалевая лента падает на вибрирующий, охлаждаемый водой транспортер из нержавеющей стали и разбивается на пластинки размером 20×20 мм или крупнее. Основное преимущество проката заключается в том, что не требуется энергоемкой операции сушки фритты, а также не происходит выщелачивание при подаче на расплав эмали охлаждающей воды.

Получение эмалевых шликеров и порошков. Эмалевые покрытия наносят на поверхность металлических изделий в виде равномерного слоя определенной толщины. Этот слой после обжига должен обладать комплексом свойств, гарантирующих качество готового изделия: оптимальной толщиной и минимальной разнотолщинностью или ее отсутствием, сплошностью, прочностью и эстетико-потребительскими свойствами (белизной или цветностью, блеском и т. д.). Существуют различные способы нанесения слоя покрытия.

При сухих способах фритта наносится в сухом порошкообразном состоянии (опудривание, электростатический метод), при мокрых – в виде шликера. Независимо от способа нанесения на металл измельченная эмаль должна представлять собой тонкодисперсный порошок.

Подготовка фритты для эмалирования состоит в ее измельчении с целью достижения определенного гранулометрического состава распределения зерен по крупности.

Измельчение фритты для получения эмалевого порошка осуществляется в различных мельницах и других мелющих устройствах с добавками или без них. Для

производственных целей применяют главным образом барабанные мельницы с объемом барабана от 0,25 до 5 м³. Мельницы футеруют кирпичами из кварцита, твердого фарфора или стеатита. Практикой установлено, что оптимальное соотношение измельчаемого материала (фритты) и мелющих тел должно быть от 1:1,3 до 1:1,5.

Для электростатического нанесения необходимы порошки с размером зерен 3–60 мкм. Их приготовление осуществляют помолом фритт в двухкамерных вибромельницах с футеровкой и мелющими телами из твердого фарфора, уранита или корунда. Для нанесения покрытий в электростатическом поле высокого напряжения необходимо, чтобы частицы эмали обладали удельным электрическим сопротивлением $\rho > 10^{11}$ Ом·м. Поскольку значения электросопротивления эмалевых фритт обычно не превышают 10^8 Ом·м, при их помоле одновременно производится обволакивание зерен эмали органическими гидрофобными пленками с удельным сопротивлением 10^{14} Ом·м. Эти пленки повышают также текучесть готового порошка и предотвращают его увлажнение при длительном хранении.

При мокром измельчении вместе с фриттой вводят и другие добавки, например глину или бентонит, кварц или полевой шпат (для грунтовых эмалей), глушители и пигменты, а также некоторые специальные добавки и воду; в отдельных случаях добавляют и неводные жидкости (например, изопропиловый спирт с толуолом). Соблюдение рецептуры обуславливает необходимость большой точности при хранении сырья и его взвешивании.

Шихты для отдельных эмалей, наносимых на стальной лист или чугун, различны и приведены в соответствующих разделах, однако можно принять следующие нормы компонентов (мас. ч.) на 100 мас. ч. фритты:

– для шликера грунтовой эмали: вода – 40–50, глина – 5–10, сода и бура – 0,2–1,5; кварц – 10–30, иногда до 50 крупностью менее 0,1 мм и/или полевой шпат – 5–20;

– для шликера покровной эмали: вода – 35–48, глина – 5–10, хлорид калия либо нитрат натрия – 0,2–1,5, глушители и пигменты согласно рецепту.

При мокром помолу в шаровых мельницах длительность измельчения составляет от 4 до 20 ч. Шликеры эмалей перед использованием на производстве выдерживают 12–48 ч, в течение которых устанавливается равновесие между растворенными солями и глиной. При этом происходит выщелачивание (выщелачиваются щелочи), а также в раствор может переходить небольшое количество борной кислоты. Этот процесс называется старением и имеет большое значение для улучшения рабочих свойств шликеров. Для каждого вида эмали в зависимости от принятого метода нанесения продолжительность старения шликера устанавливается практическим путем. Особое внимание при этом уделяется температуре хранения шликера, которая должна быть в пределах 17–22°C.

3.2. Технология эмалирования стальных изделий

Подготовка поверхности металла к эмалированию. На поверхности металлических изделий всегда имеются загрязнения: твердые оксидные или солевые образования (окалина, ржавчина и т. п.); органические пленки (масляные, жировые). Перед эмалированием металлические пластины подвергают специальной обработке для обезжиривания, удаления ржавчины или окислов. Подготовка поверхности – одно из условий образования бездефектного эмалевого покрытия.

Обезжиривание может проводиться двумя способами:

а) обезжиривающий (черновой) отжиг в течение 10–20 мин при температуре 650–800°C;

б) химическая обработка в растворе следующего состава: кальцинированная сода Na_2CO_3 (40 г/л); каустическая сода NaOH (50 г/л). Температура раствора – 90°C, выдержка при этой температуре – 6–10 мин.

Травление поверхности для удаления окислов после обезжиривающего отжига или ржавчины после химического обезжиривания. Травление осуществляется в растворе NaCl (100 г/л) и H_2SO_4 (100 г/л) при температуре 65°C в течение 6 мин. После химической обработки образец промывают в проточной воде.

Очистка поверхности от загрязнений и ржавчины может производиться также механическим способом – обработкой абразивным материалом. При этом поверхности придается шероховатость.

Нанесение эмалевых шликеров и порошков. Нанесение эмалевого покрытия может быть осуществлено мокрым и сухим способами. В первом случае на поверхность наносится технологическая суспензия – шликер, во втором – сухой порошок. Возможны следующие виды нанесения:

– при мокром эмалировании: окунание, облив, нанесение кистью или штапелем, пульверизация, электрофорез (электроосаждение), электростатическое нанесение;

– при сухом способе: опудривание, электростатическое нанесение, погружение в порошок.

Окунание. Эмалируемое изделие зажимают в специальном захвате и полностью погружают в емкость со шликером. Для гарантированного смачивания всей эмалируемой поверхности изделием манипулируют, не вынимая его из емкости. При его извлечении благодаря адгезии значительная часть шликера остается на изделии.

Основные недостатки этого способа – неравнотолщинность слоя и оголение кромочной части изделия; ограниченные возможности управления толщиной наносимого слоя; невозможность получения тонких слоев. Этот способ трудно поддается механизации.

Облив. Следует различать два вида нанесения эмалевого покрытия этим способом. Первый вид называют струйным обливом. Он заключается в том, что зафиксированное изделие (например, в захвате или на подставке, подвеске и т. п.) обливают последовательно по всей поверхности струей шликера. Таким образом эмалируют крупногабаритные изделия, в том числе не имеющие внутренних полостей.

Второй вид облива можно определить как *наливной*, и заключается он в том, что емкостное изделие (например, установленную вертикально трубу, аппарат) заполняют шликером и затем его выливают через нижнее отверстие. Особенно эффективен этот вид нанесения при заполнении шликером эмалируемого изделия под вакуумом.

Нанесение эмали обливом и окунанием относится к наиболее экономичным и универсальным способам, которые позволяют наносить покрытия любого типа и толщины при обязательном промежуточном обжиге, т. е. по технологии 2слоя/2обжига.

Пульверизация. Заключается в том, что эмалевый шликер наносят на поверхность изделия в виде тонкодисперсных капель, образуемых распылением шликера в специальных пневматических пистолетах-распылителях и направляемых на изделие в виде расходящегося под определенным углом факела. Процесс легко контролируется по времени и толщине наносимого слоя и по месту нанесения.

Пульверизацию выполняют в специальных камерах, оборудованных вытяжной аспирацией с пылеосадительными устройствами. Это позволяет утилизировать значительную часть сухой массы шликера. Пульверизация эффективна для эмалирования больших и открытых поверхностей, изделий с большим радиусом кривизны (ванны, мойки, панели электро- и газовых плит, холодильников, емкостной аппаратуры и т. п.). Крупные изделия, в том числе и сложной конфигурации (например, ванны, раковины, мойки), эмалируют на стационарных установках, оборудованных роботами-манипуляторами.

Электрофорез применяется для получения однослойного покрытия непосредственно на металле. Механизм нанесения основан на возможности направленного перемещения твердой частицы фритты, находящейся в дисперсионной жидкости и несущей отрицательный заряд двойного электрического слоя, при наличии разности потенциалов между двумя электродами. Одним из электродов служит эмалируемое изделие (анод). Процесс ведут в ванне, заполненной шликером, в который погружают изделие и подключают к источнику постоянного напряжения 50–200 В. Нанесение завершается по достижении слоя заданной толщины. Осажденный слой действует как диафрагма и одновременно обезвоживается.

Электрофорез требует применения дорогостоящего оборудования, нетрадиционных методов повышенного технологического контроля. Однако он позволяет получать тонкие и высокоплотные слои с пониженным содержанием газовой фазы, отличающиеся повышенным глянецом. Особенно эффективно применение электрофореза в технологии 2 слоя/1 обжиг.

Электростатика. Способ широко применяется для эмалирования элементов газовых и электрических плит, холодильников, архитектурных панелей и т. п. В электростатическом поле можно наносить как шликер, так и сухой порошок.

При мокром электростатическом нанесении эмали отрицательно заряженные частицы эмалевого шликера, распыляемые специальными форсунками под давлением и приобретающие в режиме коронного разряда отрицательный заряд, движутся в поле высокого напряжения к детали, выполняющей функцию анода, и

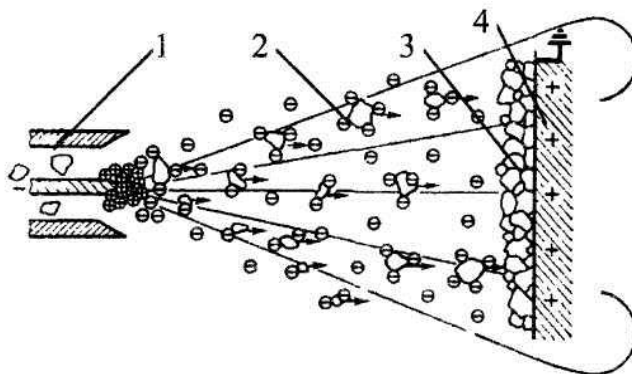
оседают на ее поверхности. При этом поверхности изделия достигает значительно большее количество частиц, чем при обычном распылении (пульверизации). Соответственно снижается расход материалов и повышается экономичность процесса. Для создания электрического поля необходимо приложить напряжение 80–120 кВ. При обжиге образуется плотное, с высоким глянцем покрытие. Толщина обожженного слоя легко регулируется и может быть предельно минимальной.

Шликер распыляют в основном пневматическими распылительными пистолетами. Детали проходят через камеру распыления с постоянной скоростью.

Электростатическое нанесение эмалевого порошка применяют для безгрунтового белого и однослойного цветного эмалирования плоских изделий, и особенно при технологии «два слоя – один обжиг». Тонкодисперсный порошок распыляют в режиме коронного разряда при напряжении 60–90 кВ и давлении сжатого воздуха 0,1–0,35 МПа (рис. 11).

Частицы эмали, диспергированные воздушным потоком и принимающие отрицательный заряд в силу наличия отрицательных ионов в объеме, под действием механических и электрических сил направляются к поверхности детали (анод).

Эмаль должна иметь высокое удельное поверхностное электрическое сопротивление. Последнее требование обусловлено необходимостью сохранения поверхностного заряда частицы вплоть до начала оплавления покрытия. В противном случае заряд быстро «стекает», частица разряжается и слой осыпается с поверхности изделия.



1 – пистолет; 2 – частицы порошка; 3 – осажденное покрытие; 4 – изделие

Рисунок 11 – Принципиальная схема электростатического нанесения эмалевого порошка

Опудривание. Процесс нанесения заключается в опудривании поверхности эмалируемого изделия тонкоизмельченным эмалевым порошком, просеиваемым через сито с размером ячеек 0,2–0,4 мм. Опудривать можно как холодное изделие, так и нагретое до 700–800°С. Холодное опудривание применяют для улучшения качества поверхности эмали: на покровную эмаль, нанесенную мокрым способом, перед ее сушкой наносят пудровую эмаль, приготовленную из той же фритты.

Погружение. При этом способе нагретую до высоких температур заготовку помещают в емкость с пудровой эмалью и обваливают в ней, пока на поверхности детали не образуется спеченный слой. Равномерность толщины слоя зависит от равномерности температурных полей. Процесс можно вести циклически с промежуточным нагревом.

Сушка покрытий и применяемое оборудование. После мокрого нанесения эмали производится сушка изделий. Высушенный и необожженный эмалевый слой называют «бисквитом». При сушке поверхности вода диффундирует из глубины эмалевого слоя наружу и переносит растворенные в ней соли, которыми обогащается поверхность. На большинстве заводов для сушки шликера на изделиях применяются конвейерные сушила вертикального и горизонтального типов. Вертикальные конвейерные сушила занимают небольшую производственную площадь. Они производительны и удобны в работе и могут располагаться вдоль конвейерных печей. Длительность сушки – 17–30 мин.

В конвейерных горизонтальных воздушных сушилах по типу конвейерных печей для обжига в качестве теплоносителя используют горячий воздух, подогретый до 230–240°C. Горизонтальное сушило состоит из транспортера и кожуха над ним.

В настоящее время получила распространение, особенно для плоских изделий, сушка излучением.

Для создания теплового излучения применяют три типа излучателей, из которых для сушки эмалей используют излучатели красного каления и темные. Эти излучатели работают на газе, мазуте или электроэнергии. Длительность сушки инфракрасным излучением относительно мала (1–6 мин), поэтому эффективным является проходное сушило, через которое высушиваемый материал перемещается с помощью подвесных транспортеров или ленточных конвейеров.

Печи для обжига покрытий. Обжиг грунта и эмали на стальных изделиях производят в печах при температурах в диапазоне 750–900°C в зависимости от вида обжигаемой эмали и типа изделия. Поэтому теплопередача осуществляется главным образом излучением. Печи бывают:

- 1) по цикличности – камерные и непрерывного действия (конвейерные и туннельные);
- 2) по типу энергоносителя – электрические и газовые;
- 3) по виду нагрева – печи прямого и косвенного нагрева;
- 4) по виду теплоизоляционных материалов – с плотной теплоизоляционной кладкой, обладающей повышенной теплоемкостью и соответственно тепловой инерцией, и с легковесным (или волокнистым) теплоизоляционным материалом (безынерционные);
- 5) по типу транспортных устройств – с верхним подвесным люлечным конвейером, с подовым конвейером и с вращающимся подом.

Наибольшее распространение получили печи *прямого* нагрева электрические, в которых источником энергии являются нагревательные нихромовые спирали, навешиваемые на их внутреннюю поверхность. Печи с *косвенным* нагревом имеют радиационные трубы, располагаемые непосредственно в рабочем пространстве вертикально или горизонтально, внутри которых происходит сжигание газа.

3.3. Физико-химические процессы, протекающие при обжиге грунтовой и покровной эмалей

Под *формированием* композиции металл – покрытие подразумевается комплекс физических, химических и физико-химических процессов в объеме и на межфазных границах металл – покрытие – атмосфера.

Характер протекания этих процессов определяется температурно-временными условиями, составом, структурой и свойствами компонентов композиции металл – покрытие, продуктов их взаимодействия и составом атмосферы, в которой происходит ее формирование.

Применительно к композиции (или системе) металл – эмаль процессы ее формирования включают:

- 1) *на межфазной границе металл – покрытие* – адгезию, прилипание и сцепление с образованием продуктов взаимодействия металл – покрытие;
- 2) *в объеме покрытия* – образование спекшихся, а затем расплавленных грунтового и покровного слоев и взаимодействие между ними;
- 3) *на межфазной границе покрытие – атмосфера* – образование сплошного стеклослоя и продуктов взаимодействия стеклорасплава и печной атмосферы.

На границе соприкосновения двух фаз при благоприятных условиях происходят первичные и вторичные физико-химические процессы взаимодействия. К первичным процессам, в результате которых возникает *адгезия*, относится возникновение Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения или химической связи (ионной, ковалентной, металлической) между покрытием и покрываемым металлом.

Адгезия имеет размерность работы. Физической мерой адгезии служит ее удельная работа, т. е. работа разделения жидкой и твердой фаз с площадью контакта, равной единице.

Отличие сцепления от прилипания и контактного соединения связано с температурой и временем, в течение которого размягченное или расплавленное покрытие находилось в контакте с твердой поверхностью. Сцепление – это следствие вторичных процессов: химических и электрохимических реакций, растворения, диффузии и т. п. Эти процессы начинаются с поверхности и развиваются вглубь.

Результат вторичных процессов – изменение рельефа межфазной границы, образование новых продуктов, изменение концентрации исходных компонентов у границы раздела, т. е. формирование новых переходных слоев, которые являются характерным признаком сцепления. Собственно сцепление является результатом действия многих факторов, в том числе состава и состояния подложки, состава эмали, свойств расплава и температуры.

В объеме стеклопокрытия с повышением температуры происходит формирование газоплотной структуры. Основные стадии формирования порошкового покрытия включают: перегруппировку частиц и разделение их на зоны, сфероидацию и начало смачивания и растекания частиц, герметизацию зон, гладкое растекание. Дальнейший нагрев покрытия может привести к сборке расплава, которая недопустима.

Этот процесс сопровождается постепенным понижением вязкости расплава стекла. На завершающих стадиях спекания и начальных стадиях растекания она равна 10^7 – 10^6 Па·с, на завершающей стадии растекания – 10^4 – 10^3 Па·с.

Традиционный процесс формирования покрытий включает последовательное нанесение и обжиг грунтовой и покровной эмали (режим 2С/2F – «2 слоя/2 обжига»). Процесс формирования покрытий по режиму 2С/1F («2 слоя/1 обжиг») существенно отличается от традиционного.

В случае традиционного эмалирования передача тепла к обжигаемой грунтовой эмали осуществляется через слой стали с высокой теплопроводностью ($\lambda = 65$ Вт/(м К)) и непосредственно из печной атмосферы. Покровная эмаль получает тепло из атмосферы печи и теплопереносом через металл и оплавленный (малопористый) слой грунтовой эмали ($\lambda = 0,9$ Вт/(м К)). При 2С/1F грунт получает тепло главным образом через металлическую подложку, так как с другой стороны его покрывает «бисквитный» слой покровной эмали, плохо проводящий тепло ($\lambda = 0,3$ Вт/(м К)). Эти различия в процессах теплопередачи при традиционном эмалировании и по режиму «2 слоя/1 обжиг» обуславливают необходимость применения в последнем случае легкоплавкого грунта с хорошей растекаемостью и низкими значениями вязкости при обжиге.

Важным фактором, способствующим протеканию окислительно-восстановительных процессов при сцеплении грунта со сталью в режиме «2 слоя/1 обжиг», является беспрепятственное проникновение кислорода через «бисквитный» слой сначала к поверхности металла, а затем – к грунту. Поэтому слой покровной эмали должен быть пористым во время оплавления грунтовой эмали. В связи с этим для обжига в режиме «2 слоя/1 обжиг» грунтовая эмаль должна быть более легкоплавкой, чем покровная. Из-за низкой интенсивности передачи тепла к грунту и необходимости формирования одновременно грунтового и покровного слоев в течение одного обжига грунтовая эмаль должна иметь короткий интервал плавкости, т. е. ее оплавление должно быть очень интенсивным. Для исключения динактивности, т. е. взаимопроникновения нижнего и верхнего слоев, грунт должен иметь более высокое поверхностное натяжение, чем покровная эмаль.

Важную роль при формировании системы металл – покрытие играет соотношение значений ТКЛР эмалей и стали, которое определяет возникновение и релаксацию напряжений в указанной системе, а также плотность эмалей как фактор, обуславливающий диффузию газовой фазы в стеклослое.

Формирование покрытия, состоящего из грунта и покрова, получаемого по технологии 2слоя/1обжиг, отличается от процессов для двухслойного покрытия по традиционной шликерной технологии из-за совместного обжига обоих слоев.

При низких температурах (100–200°C) процессы, происходящие в двухслойном покрытии и в каждом из отдельно обжигаемых слоев, аналогичны: выделение влаги из шликерных слоев, которые завершаются к 300°C. С 400°C начинается выделение связанной воды. На поверхности металла происходят реакции

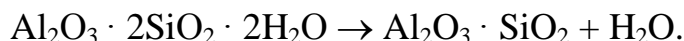


с последующим разложением при температурах ниже 570°C:



В результате через «бисквитный» слой выделяется водород и образуется тонкий слой Fe_3O_4 . В этом же интервале температур начинается выделение CO и CO_2 из стали и органических примесей в глинах.

При 500°C продолжается окисление металла и выделение газообразных продуктов; при 550°C – обезвоживание глины по реакции



Около 600°C начинает размягчаться легкоплавкий грунт в двухслойном покрытии. Завершаются процессы выделения H_2 , CO и CO_2 и к 650°C расплав грунта смачивает поверхность металла, прекращая доступ кислорода к ней. В этом же интервале температур тугоплавкий традиционный грунт при режиме 2 слоя/2 обжига начинает размягчаться.

При $750\text{--}760^\circ\text{C}$ на поверхности стали наблюдается максимальное количество окалины, которая включает более 70 % FeO , а также Fe_3O_4 и незначительное количество Fe_2O_3 . При этих же температурах в случае раздельного обжига покровной эмали бисквитный верхний слой начинает оплавляться, а обожженный грунт переходит в размягченное состояние.

При $720\text{--}740^\circ\text{C}$ покрытие 2С/1F представляет собой слой расплавленного грунта и слой частично оплавленной покровной эмали, который к 800°C полностью переходит в расплав. Образовавшийся слой окалины растворяется в грунтовой расплаве, и на контакте с металлом образуется промежуточный слой. При 840°C процесс формирования двухслойного покрытия завершается.

Полное расплавление грунта для традиционной технологии происходит только при $820\text{--}850^\circ\text{C}$, после чего окалина растворяется в расплаве; промежуточный слой образуется при $850\text{--}870^\circ\text{C}$. Раздельно обжигаемая покровная эмаль окончательно формируется при $840\text{--}850^\circ\text{C}$.

3.4. Условия прочного сцепление эмали с металлом

Прочное соединение эмали и металла возможно при условии близости значений ТКЛР эмали и металла. Если $\alpha_s > \alpha_m$, то слой эмали при охлаждении будет сокращаться быстрее, чем металл, который противодействует усадке эмали. При этом в слое эмали возникают растягивающие напряжения, которые могут приводить к образованию трещин. При $\alpha_s < \alpha_m$ в эмалевом слое появятся напряжения сжатия, и он будет откалываться.

На практике ТКЛР эмали меньше, чем металла. Различия в ТКЛР эмали и металла в определенной степени компенсируются эластичностью эмали и прочностью ее сцепления с металлом.

Среднее значение ТКЛР металлов и эмалей

Металл	$\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$	Эмаль	$\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$
Сталь: малоуглеродистая титанистая	155 137	Грунтовая для стали	80–103
		Покровная для стали	93–120
		Безгрунтовая	120–140
Чугун	126–130	Грунтовая для чугуна	90–97

Алюминий	200–240	Эмаль для алюминия	133–150
----------	---------	--------------------	---------

Сцепление покрытий с металлом – результат протекания ряда процессов, особенно сложен механизм сцепления грунтовых эмалей со сталью.

Многочисленные гипотезы и теории сцепления базируются на следующих общеизвестных из практики эмалирования фактах. Прочное закрепление покрытий на стали достигается в случае:

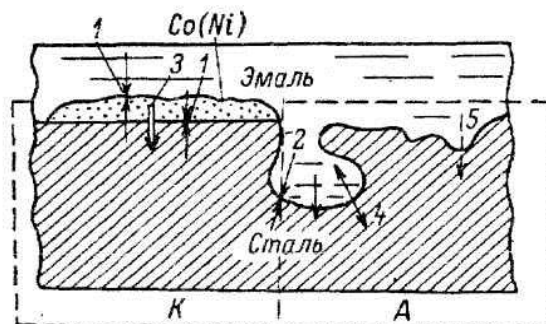
- высокой степени смачивания грунтовым расплавом оксидного слоя на поверхности стали (краевой угол смачивания 15–20°);
- обжига только в окислительной атмосфере;
- растворения слоя оксидов железа в приграничном слое расплава;
- наличия в составе грунта так называемых активаторов сцепления – оксидов кобальта, никеля и некоторых других переходных металлов, или нанесения на поверхность стали слоя никеля;
- наличия так называемого сцепляющего слоя на контакте эмаль – сталь;
- образования шероховатой межфазной границы;
- появления металлических частиц в приграничном слое эмали.

Гипотезы механического сцепления трактуют его только как результат проникновения эмалевого расплава в углубления шероховатой поверхности металла и действия сил сжатия в затвердевшем стеклослое.

Гипотезы образования дендритов железа, никеля и кобальта объясняют сцепление эмалевого покрытия со стальной подложкой как результат прочного срастания этих дендритов со стеклослоем и металлом.

Согласно гипотезе образования промежуточного слоя оксидов железа сцепление обеспечивается за счет частичного растворения в грунтовой эмали тонкого слоя FeO, прочно соединенного со сталью.

Одной из наиболее всеобъемлющих является электрохимическая гипотеза, которая объясняет сцепление следующим образом. При обжиге эмалевого покрытия вследствие электропроводности стеклорасплава на поверхности стали могут возникнуть короткозамкнутые гальванические элементы. На анодных участках кислород взаимодействует с растворяющимся железом с образованием оксида FeO, находящегося в расплаве. Одновременно на катодных участках происходит осаждение металлического кобальта или никеля, образующего с железной основой твердые растворы и таким образом прочно соединяющегося с подложкой (рис. 12).



К – катодный участок; А – анодный участок; 1 – химическая связь между осадком кобальта (никеля) и стекловидным покровом; 2 – химическая связь между покровом и стальной подлож-

кой; 3 – связь за счет диффузии кобальта (никеля) в стальную подложку; 4 – механическая связь между эмалью и подложкой; 5 – связь за счет диффузии кремния в стальную подложку

Рисунок 12 – Схема распределения различных типов связей, обуславливающих закрепление эмалевого покрова на стальной подложке

При этом протекают следующие реакции



Ток идет от железного анода через эмалевый расплав к никелевому или кобальтовому катоду и после короткого замыкания течет в обратном направлении.

Оксиды сцепления также могут восстанавливаться, реагируя с растворенным в расплаве оксидом железа:



Обобщение всех приведенных взглядов и гипотез приводит к выводу, что в основе сцепления лежат два фактора: электрохимическая коррозия, которая способствует образованию развитой химически активной поверхности и создает предпосылки для механического сцепления, и химическая связь, обеспечивающая термодинамические условия сцепления.

3.5. Методы контроля качества эмалевых покрытий

Определение растекаемости эмали. Растекаемость стеклоэмали в соответствии с ГОСТ 24405 определяют следующим образом. Из 2 г подготовленного порошка эмали прессуют цилиндрические образцы диаметром 15 мм и высотой 10 мм. Образцы высушивают и помещают на предварительно покрытую с обеих сторон грунтовой эмалью стальную пластинку. Пластинку с образцами укладывают в предварительно нагретую до 860°C электрическую муфельную печь на подставку из жаропрочной стали, которая позволяет переводить пластинку с образцами из горизонтального положения в наклонное под углом в 45°. Выдерживают образцы 1 мин в горизонтальном положении. Затем пластинку переводят в наклонное положение и выдерживают в течение 2 мин с образцами из грунтовой эмали и в течение 5 мин – с образцами из покровной эмали. Пластинку с образцами достают из электропечи, охлаждают и измеряют длину зоны растекания оплавленного образца. Испытания проводят параллельно на двух образцах.

Определение сплошности покрытия химическим методом проводят смачиванием поверхности эмали 5%-ным раствором NaCl. В местах дефектов через некоторое время появляется желтое окрашивание. Применяется также смесь 1%-ного раствора железисто-синеродистого калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 3%-ного раствора NaCl. В местах пор и трещин появляется синее окрашивание. Химический метод используется при определении сплошности светлых покрытий.

Определение химической стойкости эмалевого покрытия проводят следующим методом. На очищенное покрытие наносят каплю свежеприготовленного 10%-ного раствора лимонной кислоты (проба пятном). Через 15 мин каплю смывают. Класс стойкости определяют визуально в отраженном свете по характеру

изменения поверхности покрытия под каплей. Различают следующие классы химической устойчивости:

АА – не обнаружено каких-либо изменений;

А – слабое потускнение, при штриховке карандашом не обнаруживается граница пятна;

В – заметное потускнение, при штриховке пятна карандашом обнаруживается граница пятна, штриховка стирается сухой тканью;

С – то же, штриховка стирается влажной тканью;

Д – грубая матовость.

Покрытия класса АА и А считаются стойкими; класса В – промежуточными; классов С и Д – нестойкими.

Определение прочности сцепления эмали с металлом проводят методом удара. Эмалированную пластинку устанавливают на деревянную подставку и сбрасывают на нее с высоты 100 мм стальной шарик массой 60–100 г. Если эмаль не откололась, то высоту падения шарика увеличивают. Нижний предел прочности при ударе составляет 0,2 Н/м. Сцепление эмали со сталью считается хорошим, если при ударе грунтовая эмаль отслаивается в виде небольших иголок, на поверхности остается темный слой. В случае плохого сцепления эмаль откалывается и обнажает поверхность металла.

Определение термостойкости эмалированных изделий проводят при попеременном нагреве и охлаждении. Эмалированную пластину помещают в стакан с водой, доводят до кипения, выдерживают 10–15 с, затем переносят в стакан с холодной водой (20°C). Цикл нагревание–охлаждение повторяют 3–5 раз. По наличию трещин судят о термостойкости покрытия до 100°C. Испытание на термостойкость при более высокой температуре проводят следующим образом. На эмалированную пластину кладут кусочек оловянной фольги и пластину нагревают до плавления олова (232°C), затем ее быстро охлаждают водой. Для выявления трещин на поверхность наносят краситель.

4. Покрытия по керамике

Глазури и их назначение. Глазури – стеклообразные покрытия, нанесенные на керамические изделия слоем 0,1–0,2 мм. Они защищают поверхность изделий от загрязнения, воздействия агрессивных сред, придают им эффектный внешний вид.

По исходному состоянию глазури разделяют на фриттованные и нефриттованные (сырые). Фриттованные глазури предварительно сплавляют в стекло, затем гранулируют и измельчают с получением водной суспензии. Подготовка сырых глазурей включает прямой помол сырьевых смесей, не содержащих растворимых в воде материалов.

Классификация глазурей:

- 1) по температуре наплавления – легкоплавкие (до 1100°C) и тугоплавкие;
- 2) по применению – фарфоровые, фаянсовые, для облицовочной керамики и т. д.;
- 3) по внешнему виду – прозрачные, цветные, глушеные блестящие, глушеные матовые и т. д.

Иногда глазури именуют соответственно названию одного, двух или нескольких компонентов, которые входят в состав глазури и определяют ее главнейшие свойства. Так, различают глазури: полевошпатовые, свинцовые, борные, цирконо-вые, стронциевые, литиевые, фосфатные и др.

Технология получения глазурных покрытий на основе фритт включает следующие стадии:

- 1) подготовка сырьевых материалов, приготовление шихты по традиционной технологии;
- 2) варка стекла (температура варки – 1200–1450°C в зависимости от состава) – проводится в газовых печах непрерывного действия, электропечах и вращающихся печах;
- 3) грануляция расплава отливкой в воду (получение фритты);
- 4) мокрый помол фритты, получение глазурного шликера;
- 5) нанесение глазурного шликера методом полива или пульверизации;
- 6) сушка и обжиг глазурного покрытия.

Базовой системой для получения большинства глазурей является система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Составы глазурей включают, мас. %: SiO_2 – 50–70, B_2O_3 – 12–18, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 9–12, Al_2O_3 – 2–5. Роль наиболее эффективного легкоплавкого компонента глазурей выполняет борный ангидрид, который обеспечивает также снижение ТКЛР.

Для получения глушеных глазурей, маскирующих цвет керамического черепка, применяют те же глушители, что и для эмалей. Наибольшее распространение имеет диоксид циркония.

ТКЛР глазурей должен быть ниже, чем ТКЛР керамики. При этом исключается образование напряжений растяжения в глазурном слое, которые приводят к появлению в слое трещин (цека). ТКЛР керамики в зависимости от ее назначения

составляет от 40 до $80 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Разница ТКЛР керамики и глазури не должна превышать $10 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$.

Получение глазурных фритт, шликеров и покрытий. Глазурные фритты получают при варке стекла во вращающихся печах периодического действия, газовых и электрических печах. Технология варки глазурного стекла и грануляции стеклорасплава аналогична технологии варки эмали. Отличительной особенностью являются более высокие температуры варки (до 1450–1500°C).

Для нанесения глазури на керамический черепок готовится глазурная суспензия (шликер). Для этого фритта мелется в шаровой мельнице.

Состав глазурного шликера, мас. ч.: фритта – 93–95; глина «Веско-гранитик» (каолин) – 5–7; вода – 45–50.

Добавки глины беложгущейся или каолина способствуют удерживанию частиц глазури во взвешенном состоянии. Степень помола глазури контролируется остатком на сите № 063, который должен составлять не более 0,5%.

Нанесение глазурного шликера имеет свои особенности и производится следующими способами:

1. Полив. Для полива глазури используются различные устройства.

Устройство конусного типа представляет собой выпуклый металлический купол. Глазурь, стекая с его поверхности формирует непрерывную однородную завесу, напоминающую водопад. Глазурь наносится на плитки во время ее прохождения сквозь эту завесу. Размер конуса на отдельном участке нанесения глазури зависит от размера изготавливаемой плитки.

Устройства конусного типа являются наиболее распространенным решением непрерывного нанесения глазури, позволяющим изготовителям добиваться очень гладкой поверхности – основного требования для некоторых видов плитки.

Один из наиболее распространенных дефектов – образование пузырьков или углублений на поверхности глазури. Этот дефект имеет несколько возможных причин: выделение пузырьков при перемещении и взбалтывании глазури, неправильная пластификация, несоответствующая вязкость и плотность.

Устройство щелевого типа состоит из трехгранной загрузочной воронки, при этом глазурь вытекает через отверстие регулируемого диаметра и образует «водопад».

Глазурь наносится на плитки во время прохождения под «водопадом». Эти устройства бывают различной длины, чтобы обеспечивать покрытие плиток разных размеров.

2. Система вращающихся дисков (одинарных и двойных). Глазурь наносится центробежной силой через пакеты дисков различного диаметра (120–180 мм), которые вращаются с высокой скоростью на расстоянии приблизительно 40–50 см от поверхности плитки. Эта система может наносить глазури самой разной густоты и плотности.

Большинство пакетов имеют скорость вращения 3000–4000 об/мин. Недостаток способа – не достигается идеально гладкая поверхность: появляются такие дефекты, как капли, комки, полосы.

Устройство нанесения капель наносит довольно крупные капли (примерно 1 см в диаметре) для получения некоторых эстетических эффектов (например, эффект грубо отесанного камня). Устройства нанесения капель могут быть трубчатого или вороночного типа.

Трубчатые подающие устройства похожи на дисковые аппараты, но вместо дискового пакета имеют цилиндрическую перфорированную трубку.

Вороночные подающие механизмы напоминают маленькие, непрерывно подаваемые зубчатые воронки, которые вращаются вокруг вертикально оси, разбрасывая глазурь по плиткам в количествах, которые зависят от характеристик самой глазури (плотность и вязкость), формы воронок, их высоты, скорости вращения и приводной скорости.

3. Распылитель обеспечивает нанесение глазури в маленьком количестве. Мерцающие эффекты могут быть получены раскачиванием распылителя (иногда два разнонаправленных распылителя используются в одной камере). Интенсивность можно менять с помощью инвертора на подающем насосе.

Для нанесения методом распыления обычно используется глазурь низкой плотности с определенными реологическими свойствами, чтобы предотвратить образование комков и капель.

4. Устройства нанесения глазури сухим способом используются для нанесения гранулированных глазурей (зерен) с широким диапазоном гранулометрического состава.

Обжиг глазурных покрытий проводится в режиме нагрев – охлаждение при температуре 900–1200°C (в зависимости от состава) в конвейерной электропечи.

Контроль качества глазурного покрытия. В обожженном изделии могут возникать следующие пороки глазурного покрытия.

Цек – тонкие (волосные) трещины на поверхности глазурного покрытия, возникающие, когда ТКЛР глазури больше ТКЛР керамического черепка. В момент окончания обжига слои глазури и черепка имеют одинаковую длину l_0 . Если бы керамический черепок и глазурный слой могли при охлаждении изменять свои размеры независимо друг от друга, то, так как ТКЛР глазури больше, чем керамического черепка, глазурный слой, будучи наплавлен на черепок, вынужденно принимает его размер и оказывается в растянутом состоянии. Напряжения растяжения при превышении предела прочности глазури вызывают на глазури появление трещин.

Аналогичный механизм образования цека действует из-за возникновения термических напряжений в глазури даже при равенстве ТКЛР глазури и черепка. В этом случае дефект может появиться вследствие того, что глазурь охлаждается быстрее, чем черепок.

Цек возрастает с увеличением плотности глазурного шликера, толщины слоя глазури, а также при плохой проплавке фритты. Тонкий помол глазури снижает ее склонность к цеку.

Показатели термостойкости глазурных покрытий оценивают по следующей методике: образцы нагревают в электропечи до температуры 150°C, выдерживают в течение 15 мин и резко охлаждают в воде. При отсутствии трещин во время

нанесения красителя образец высушивают и испытания повторяются при более высокой температуре. Требуемые показатели термостойкости – не менее 150°C.

Отслаивание глазури возникает, когда ТКЛР глазури меньше, чем черепка. В этом случае глазурный слой при отверждении испытывает напряжения сжатия и, будучи упругим, стремится изогнуться и оторваться от поверхности керамического черепка.

Сборка – стягивание глазури в капельки и складки. Одна из причин этого дефекта – слишком тонкий помол исходных компонентов. Плохая обдувка изделий от пыли перед их глазурованием также может вызвать сборку.

Накол – образование точечных впадин, не заполненных глазурью. Наколы образуются при заниженной температуре предварительного (утильного, «бисквитного») обжига неглазурированных изделий. Уменьшение поверхностного натяжения глазури способствует заплыванию наколов.

Плохой разлив, волнистость, слабый блеск глазури могут появиться при недостаточно тонком ее помоле, недостаточно тщательном смешении компонентов перед фриттованием и плохом проплавлении фритты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая технология стекла и ситаллов/под ред. Н.М. Павлушкина.– М.: Стройиздат. 1983. – 431 с.
2. Головин Е.П. Химическая технология стеклянных волокон и волоконно-оптических элементов: учебн. пособие. – Владимир: ВПИ, 1993. – 93 с.
3. Стеклянные волокна / под ред. М.С. Аслановой. – М.:Химия, 1979. – 256 с.
4. Жерновая Н.Ф., Онищук В.И. Стекло в композиционных материалах: учебн. пособие. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2006. – 170 с.
5. Гутников С.И., Лазорьяк Б.И., Селезнев А.Н. Стеклянные волокна. – М.: МГУ, 2010. – 52 с.
6. Черняк М.Г. Непрерывное стеклянное волокно. Основы технологии и свойства. – М.: Химия, 1965. – 320 с.
7. Ходаковский М.Д. Производство стеклянных волокон и тканей. – М.: Химия, 1973. – 302 с.
8. Бобкова Н.М., Папко Л.Ф. Химическая технология стекла и ситаллов. Практикум. – Минск, БГТУ, 2005. – 196 с.
9. Технология эмали и защитных покрытий: учебн. пособие / под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
10. Петцольд А., Пешманн Г. Эмаль и эмалирование: справ. Издание. – М.: Металлургия, 1990. – 516 с.
11. Аппен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. – Л.:Химия, 1976. – 295 с.
12. Ткачев А.Г., Кушнарев А.С., Козьярский А.Я. Технология эмали и защитных покрытий. – Новочеркасск: НГТУ, 1993. – 107 с.
13. Шаеффер Н. А. Технология стекла. – Кишинев: «СТІ-Print», 1998. – 280 с.
14. Виды брака в производстве стекла / под ред. Г. Иебсена-Мерведея, Р. Брюкнера. – М.: Стройиздат, 1986. – 647 с.
15. Мороз И.И., Комская И.С., Олейникова А.Л. Справочник по фарфорово-фаянсовой промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1980.