

УДК 666.193

Ю.Г. Павлюкевич, Л.Ф. Папко, А.П. Кравчук
Белорусский государственный технологический университет
Orhan Oguz Kendir, С.П. Хлыстов, Е. Солджунер
ООО «Этипродактс», Россия, г. Москва

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ И ВОЛОКОН

Непрерывные базальтовые волокна имеют широкую сферу применения, обусловленную их высокой механической прочностью, коррозионной стойкостью к воздействию агрессивных сред, хорошей термостойкостью и относительно низкой стоимостью. Показатели прочности на разрыв базальтовых волокон достигают 4840 МПа, модуля упругости 80–93 ГПа, температурный диапазон их применения составляет от –260 до 700 °С. Композиты на основе базальтового непрерывного волокна характеризуются высокими показателями ударной прочности и стойкости к знакопеременным нагрузкам, коррозионной и термической стойкости [1, 2].

Вместе с тем нестабильность химического состава базальтов, наличие тугоплавких кристаллических фаз, таких как плагиоклазы, оливин, кварц, обуславливают химическую неоднородность расплавов. Следствием этого являются высокая температура формования непрерывного волокна и нестабильность данного процесса.

Целью работы является улучшение технологических свойств базальтовых стекол путем модификации их состава. Для получения базальтовых стекол и волокон использовались композиции базальт – мел, базальт – доломит и базальт – колеманит. Композиции включали измельченный базальтовый щебень и 5–20 мас.ч. модифицирующего компонента. Для получения непрерывных волокон использовали базальт Подгорнянского месторождения (Украина) следующего усредненного химического состава, мас.%: SiO₂ 54,0; Al₂O₃ 18,2; FeO+Fe₂O₃ 9,9; CaO 7,9; MgO 3,6; R₂O 4,5; примеси 1,9. Модифицирующие компоненты сырьевых композиций представлены доломитом и мелом месторождений Беларуси. В качестве борсодержащего модифицирующего компонента использовали колеманит, поставляемый фирмой ETiMADEN.

Плавление базальтов и композиций на их основе проводили в газовой пламенной печи при максимальной температуре 1480±20 °С.

Показатели вязкости базальтовых расплавов являются определяющими при оценке пригодности горных пород для получения непрерывного

волокна, а также определения оптимального режима формования. При исследовании горных пород уделяется большое внимание реологическим свойствам расплавов, а также кристаллизации базальтовых стекол при термической обработке [3, 4].

Кристаллизационная способность модифицированных базальтовых стекол определялась по результатам градиентной термической обработки в интервале температур 600–1300 °C и по данным термического анализа. Высокотемпературная вязкость расплавов определялась на вискозиметре RSV–1600. По результатам исследования определены температурный интервал кристаллизации базальтовых стекол (нижняя и верхняя температуры кристаллизации $T_{\text{н.к}}$ и $T_{\text{в.к.}}$) и температура формования волокна, соответствующая вязкости $\lg \eta = 1,5$ (таблица).

Характеристики технологических свойств модифицированных базальтовых стекол

Состав композиции	Содержание модификатора, мас.ч.	Температурный интервал кристаллизации, °C		Температура формования волокна, °C
		$T_{\text{н.к}}$	$T_{\text{в.к.}}$	
Базальт	–	800	1285	1335
Базальт – доломит	10	760	1300	1305
	20	750	1280	1280
Базальт – мел	10	750	1265	1275
	20	740	1285	1290
Базальт – колеманит	5	780	1260	1290
	10	760	1220	1270
	15	750	1185	1240
	20	750	1160	1220

Введение модифицирующих компонентов приводит к снижению высокотемпературной вязкости базальтовых расплавов (интервал значений 10–10⁴ Па·с). Это обеспечивает снижение температуры формования волокна, как следствие, возможность снижения энергозатрат на данный технологический процесс и увеличения срока службы фильтерных питателей. Однако повышение содержания модификаторов CaO и MgO в составе базальтовых стекол повышает их кристаллизационную способность, что обуславливает широкий температурный интервал кристаллизации. Разность температуры выработки и верхней температуры кристаллизации $T_{\text{в.к.}}$ стекол, синтезированных на основе композиций базальт – доломит и базальт – мел, составляет 5–15 °C, что создает опасность их кристаллизации в процессе формования.

По влиянию на технологические свойства оптимальным является использование в составе сырьевых композиций колеманита. Совмест-

ное введение в состав базальтовых стекол CaO и B₂O₃ обуславливает не только существенное снижение их вязкости, но и снижение склонности к фазовому разделению. Безопасный интервал формования волокна при этом составляет 50–60 °C, что позволяет снизить температуру формования на 50–80 °C.

По результатам вытягивания волокна из расплавов стекол на основе композиций базальт – колеманит на однофильтрной лабораторной установке установлено, что с ростом содержания оксида бора процесс формования становится более стабильным, повышается качество волокна. Снижение вязкости и поверхностного натяжения борсодержащего базальтового расплава обуславливает химическую и структурную однородность волокон. Влияние данных факторов приводит к повышению прочности при растяжении единичных волокон. При получении борсодержащих базальтовых волокон диаметром 10 мкм показатели их прочности на растяжение составляют не менее 2100 МПа, что находится на уровне известных аналогов.

Химическую стойкость базальтовых волокон определяли по потерям массы образца при воздействии дистиллированной воды и 2 N раствора NaOH в течение 3 ч. Модифицированные базальтовые волокна характеризуются высокими показателями водостойкости, составляющими 99,4–99,6 %. Показатели щелочестойкости борсодержащих и безборных волокон находятся на одном уровне и составляют 99,1–92,8 %.

Таким образом, использование композиций базальт–колеманит в производстве непрерывного базальтового волокна дает технологические преимущества при обеспечении физико-химических свойств волокон на высоком уровне.

Список использованных источников

1. Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites / Edited by M. Ozgür Seydibeyoglu, Amar K. Mohanty, Manjusri Misra. – 2017. – P. 169–185.
2. Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres / Edited by Anthony R. Bunsell. – 2018. – P. 805–840.
3. Novitskii A. G., Efremov M. V. Technological aspects of the suitability of rocks from different deposits for the production of continuous basalt fiber. – Glass and Ceram. – 2013. – V. 69. – P. 409–412.
4. Татаринцева О. С., Ходакова Н. Н. Влияние условий получения базальтовых стекол на их физико-химические свойства и температурный интервал выработки непрерывных волокон // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38, № 1. – С. 124–133.