

УДК 666.193.2

Ю.Г. Павлюкевич, Л.Ф. Папко

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗАЛЬТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕПРЕРЫВНОГО ВОЛОКНА

Представлены результаты исследования технологических свойств базальтовых стекол. Рассмотрены особенности технологии получения непрерывных базальтовых волокон. Показана возможность регулирования свойств базальтовых стекол и расплавов путем модифицирования их состава.

Ключевые слова: базальтовое стекло, непрерывное волокно, модификатор, вязкость.

Yu.G. Pavlyukevich, L.F. Papko

USE OF BASALT IN PRODUCTION CONTINUOUS FIBER

The results of studying the technological properties of basalt glasses are presented. The features of the technology for obtaining continuous basalt fibers are considered. The possibility of controlling the properties of basalt glasses and melts by modifying their composition is shown.

Keywords: basalt glass, continuous fiber, modifier, viscosity.

Использование магматических горных пород, главным образом базальтов, в производстве непрерывного волокна обеспечивает рациональное использование данных природных ресурсов. Базальтовое волокно является перспективным армирующим материалом для композитов, имеющих широкую сферу применения. Свойства базальтового волокна превосходят свойства традиционного стекловолокна типа E, а ряде случаев могут приближаться к свойствам дорогостоящего высокопрочного волокна типа S. Базальтовое волокно и продукция на его основе имеют повышенную природную прочность, стойкость к влиянию агрессивных сред, длительный срок службы, высокие термические свойства. Температура рабочего применения базальтовых материалов составляет от $-260\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+700\text{ }^{\circ}\text{C}$, разовое воздействие – до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1].

Преимуществом технологии непрерывного базальтового волокна является ее экологичность. При производстве непрерывного волокна из боросиликатного стекла типа E вредные выбросы образуются на стадиях подготовки сырьевых материалов и шихты, в процессе варки, в частности выбросы оксида бора и фтора в составе

соединений SiF_4 , BF_3 , HF связаны с высокой летучестью бор- и фторсодержащих компонентов шихты. При производстве базальтового волокна как на стадии подготовки базальтового щебня, включающей сортировку и промывку, так и на стадии плавления сырьевой материал не является источником вредных выбросов.

Содержание компонентов в базальтах может изменяться в следующих пределах, мас. %: SiO_2 43–58; Al_2O_3 11–20; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ 12–20; CaO 7–13; MgO 4–12; R_2O до 4; TiO_2 0,5–2 [1]. Достаточно широкий диапазон содержания компонентов в базальтах предопределяет различие технологических свойств базальтовых стекол и эксплуатационных свойств волокнистых материалов. Производство базальтового непрерывного волокна имеет свои особенности, связанные с нестабильностью состава базальта и низкой теплопрозрачностью расплава. В связи с этим исследование технологических свойств базальтовых расплавов и стекол является важной задачей, решение которой влияет на производительность процесса формования волокна.

Стабильный процесс формования стекловолокна может быть осуществлен в определенном температурном интервале, определяемом показателями вязкости (рабочий интервал формования). На нижней температурной границе повышение вязкости расплава обуславливает уменьшение дебита стекломассы и рост напряжений при вытягивании волокна, что может привести к его обрыву. Кроме этого, высокие напряжения снижают прочность волокна, а также могут привести к деформации фильера. Согласно [2] температура расплава, который имеет вязкость 100 Па·с, является общим стандартом для формования волокна. В зависимости от текса волокна и ряда технологических факторов температура формования изменяется в более широком диапазоне. Показатели вязкости при этом могут изменяться в диапазоне $10^{1,5}$ – 10^2 Па·с. Однако данные показатели относятся к наиболее распространенному боросиликатному стеклу типа Е.

Для определения высокотемпературной вязкости стекол для волокна использован вискозиметр RSV–1600 фирмы Orton. На рис. 1 представлены температурные зависимости вязкости базальтового стекла и боросиликатного стекла типа Е с содержанием B_2O_3 8,5 мас. %. Состав базальтового стекла включает, мас. %: SiO_2 53,27; Al_2O_3 16,85; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ 12,30; CaO 8,06; MgO 4,33; R_2O 4,13; TiO_2 1,06.

Для базальтового стекла характерен большой градиент вязкости, что обуславливает сужение рабочего интервала

формования волокна. Особенностью базальтовых расплавов является высокая скорость твердения и, соответственно, охлаждения внешних слоев при пониженной скорости твердения внутренних слоев, что связано с высокой поглощающей способностью Fe^{2+} в ближней инфракрасной области спектра.

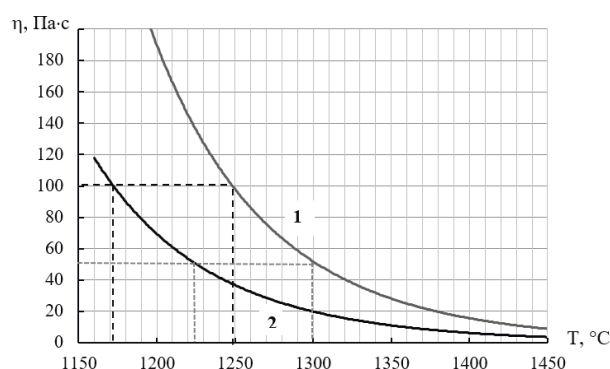


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости базальтового (1) и боросиликатного стекла (2)

Согласно [3, 4] базальтовые расплавы могут образовывать непрерывные волокна в диапазоне значений вязкости 10–30 Па·с. В соответствии с результатами проведенного нами исследования полагаем, что данные показатели выработочной вязкости являются слишком низкими и не обеспечивают стабильность процесса вытягивания волокна. Для получения базальтовых комплексных нитей различной линейной плотности рабочий интервал формования базальтового волокна должен составлять 30–50 Па·с. С учетом данных по верхней температуре объемной кристаллизации исследуемого базальтового стекла (1250 °C) выработка волокна может производиться при температурах 1300–1360 °C.

Для оптимизации технологических и прочностных характеристик базальтового стекла применительно к использованию в производстве непрерывного волокна апробирована модификация состава такими компонентами, как Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 и CaO , вводимых кианитом и колеманитом. Установлено, что введение модифицирующих алюмосодержащих компонентов обеспечивает повышение показателей прочности базальтовых стекол на 15–30 % [5].

Введение B_2O_3 в сочетании с CaO в состав базальтовых стекол приводит к существенному снижению вязкости расплавов (рис. 2). При введении данных модификаторов снижается также температура ликвидуса (температура начала кристаллизации), что обуславливает снижение температуры формования до $1240\text{ }^\circ\text{C}$, т.е. снижение энергозатрат на данный процесс. Кроме этого, снижение температуры формования обеспечит повышение срока службы фильерных питателей, изготавливаемых из платинородиевого сплава.

Введение в качестве модификатора оксидов алюминия и кремния приводит к повышению вязкости, кристаллизационной способности и соответственно температуры формования волокна. По совокупности технологических и механических свойств оптимальным является введение комплексных алюмо- и борсодержащих модификаторов. При этом обеспечивается повышение прочности базальтового стекла на 15–20 %, а показатели вязкости находятся на уровне свойств исходного базальтового стекла (см. рис. 2).

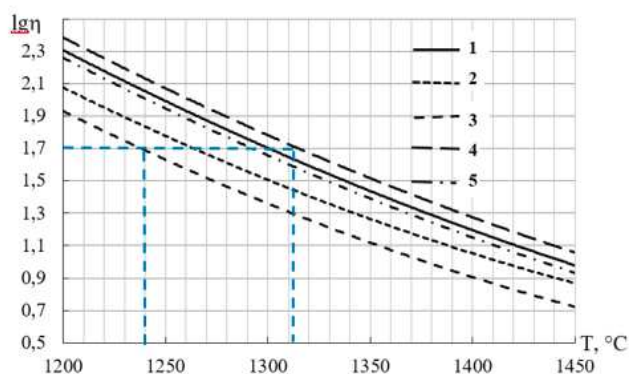


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости базальтовых стекол:
 1 – базальтовое стекло; стекла, модифицированные компонентами;
 2, 3 – $B_2O_3 + CaO$; 4 – $AlO_3 + SiO_2$; 5 – $AlO_3 + SiO_2 + B_2O_3 + CaO$

Таким образом, экспериментальное исследование высокотемпературной вязкости модифицированных базальтовых стекол позволяет определить технологичные составы стекол. К ним относятся стекла на основе композиций базальт – колеманит, обеспечивающие введение комплексного модификатора $B_2O_3 + CaO$. Снижение вязкости стекол при введении данного модификатора обеспечит снижение температуры формования волокна и, соответственно, энерго- и

материалоемкости процесса. На основе композиций базальт – кианит – колеманит, обеспечивающих введение комплекса модификаторов (Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , CaO), получены образцы с показателями вязкости, близкими к показателям исходного базальтового стекла. Модифицирование состава базальтовых стекол позволяет регулировать их технологические свойства, а также эксплуатационные характеристики базальтовых волокнистых материалов.

Список литературы

1. Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites / A.K. Mohanty, M. Manjusri. – Woodhead Publishing (Elsevier Ltd.), 2017. – P. 169–185.
2. Wallenberger F.T., Bingham P.A. Fiberglass and Glass Technology. – Springer Science&Business Media, 2009. – 451 p.
3. Tatarintseva O.S, Khodakova N.N, Uglova T.K. Effect of iron oxides on the proneness of synthesized basaltic metals toward fiber formation // Glass Ceram. – 2012. – Vol. 69, № 1–2. – P. 71–74.
4. Chen M., Liu J., Wu Z. Effect of Fe_2O_3 Concentration on the Properties of Basalt Glasses // Journal of Natural Fibers. – 2020. – Vol. 19 (1). – P. 1–11.
5. Glass for continuous fiber based on compositions basalt–modifier / Yu.G. Paulukevich, L.F. Papko, E.E. Trusova, A.A. Uvarov // Innovative technologies for the production of glass, ceramics and binding materials: proceedings of the inter. scientific and technical conf. – Tashkent: TCTI, 2022. – P. 16–17.

Об авторах

Павлюкевич Юрий Геннадьевич – кандидат технических наук, заведующий кафедрой «Технологии стекла и керамики», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: pavliukevitch.yura@yandex.ru

Папко Людмила Федоровна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии стекла и керамики», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: papko@belstu.by