

Дослідження фізико-хімічних і технологічних характеристик розплавів стекол на основі пісків та нерудних мінералів

Ю. М. Чувашов, Г. Ф. Горбачов, О. М. Яценко, І. І. Дідук,
Т. П. Трофімова, Н. І. Кошеленко

Наведено результати досліджень фізико-хімічних і технологічних характеристик розплавів стекол (поверхневого натягу, температурної залежності в'язкості, кристалізаційної здатності, крайового кута змочування) на основі пісків та нерудних мінералів. Показано, що в залежності від співвідношення компонентів (пісків та доломітів) можна отримувати однорідні розплави з різними показниками в'язкості та кристалізаційної здатності. Збільшення вмісту доломіту призводить до зменшення в'язкості з одночасним підвищенням температури початку кристалізації і звуження інтервалу волокноутворення.

Ключові слова: дослідження, розплави, стекла, фізико-хімічні і технологічні характеристики, волокна.

Вступ

Сукупність фізико-хімічних характеристик визначає технологічні параметри процесу варки стекол та отримання виробів із них з певними властивостями. Для кількісної оцінки фізико-механічних властивостей розплавів і волокон в основному користуються відносними характеристиками, що залежать від їх хімічного складу, модуля кислотності, модуля в'язкості та т. п. [1—5].

Метою даної роботи є дослідження фізико-хімічних і технологічних характеристик розплавів стекол (поверхневого натягу, температурної залежності в'язкості, кристалізаційної здатності, крайового кута змочування) на основі пісків та нерудних мінералів.

Об'єкти та методи досліджень

Як об'єкти досліджень в роботі використано розплави та стекла на основі пісків та нерудних мінералів класу карбонатів—доломітів. Хімічний склад стекол наведений у табл. 1.

При виконанні роботи поверхневий натяг досліджували методом максимального тиску пухиря [6], температурну залежність зсувної в'язкості — методом ротаційного високотемпературного віскозиметру [6], енергію активації визначали за рівнянням Арреніуса [7], кристалізаційну здатність оцінювали за температурою верхньої межі кристалізації [6], температурно-часові умови волокноутворення визначали на лабораторному однофільерному стенді.

Класичні стекла отримували швидким охолодженням розплавів таким чином, щоб виключити кристалізацію. Кристалізаційну здатність розплавів оцінювали за температурою верхньої межі кристалізації $T_{в.м.к.}$

© Ю. М. Чувашов, Г. Ф. Горбачов, О. М. Яценко, І. І. Дідук,
Т. П. Трофімова, Н. І. Кошеленко, 2010

Т а б л и ц я 1. Хімічний склад стекел на основі пісків та доломітів

Номер складу стекел	Вміст оксидів, % (мас.)										
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Σ	
1	розрахунок	62,69	15,28	9,52	6,24	1,79	0,29	1,69	2,07	0,07	99,63
	аналіз	61,83	15,46	9,41	6,60	1,89	0,48	1,60	1,98	0,03	99,90
2	розрахунок	60,21	17,03	9,16	7,47	1,76	0,29	1,63	2,01	0,06	99,63
	аналіз	60,13	17,10	8,99	7,52	1,74	0,28	1,60	2,00	0,05	99,63
3	розрахунок	57,63	18,81	8,78	8,73	1,74	0,28	1,56	1,96	0,05	99,63
	аналіз	57,62	18,79	8,78	8,75	1,73	0,27	1,56	1,95	0,05	99,64

Рис. 1. Зразок стекла для визначення кристалізаційних властивостей.



яку визначали методом загартування [1, 6]. Основним принципом цього методу є припущення, що в процесі інтенсивного охолодження в склі зберігається стан, надбаний ним при заданій температурі витримки (помітної додаткової кристалізації скла не відбувається). Для встановлення технологічних параметрів отримання волокон досліджували кристалізаційну здатність з розплав зверху-вниз. Зразки стекел на підложці (рис. 1) поміщали в електричну піч і витримували при температурі 1450 °С протягом 30 хв.

При цьому майже повністю зникали дефекти скла (кристали, пузири повітря, адсорбційна та хімічно зв'язана вода), що виникають в процесі його отримання і впливають на кристалізаційні властивості [8]. Потім температуру знижували до заданої і витримували зразки протягом двох годин. Різко охолоджені водою до 20 °С стекла вивчали під мікроскопом.

Визначення температурного інтервалу виробки волокон проводили на лабораторній установці з діаметром філь'єри 1,8 мм. Температуру виміряли термопарою, встановленою в печі біля дна стакану з філь'єрою. Швидкість витягування дорівнювала 1580 м/хв. Мікроструктуру масивного скла та волокон вивчали методом мікроскопії.

Основна частина

Попередня оцінка реологічних характеристик розплавів стекел проведена за кислотно-основними показниками (табл. 2). Характеристики в'язкості та енергії активації в'язкої течії наведено в табл. 3. Як випливає з табл. 3, енергія активації E_{η} в залежності від складу змінюється від 62 до 68 ккал/моль. Збільшення основного компонента в шихті призводить до зростання енергії активації (більш "короткі" стекла). При однаковій кількості в складі шихти доломітів в більшому ступені знижується в'язкість,

Т а б л и ц я 2. Кислотно-основні характеристики стекел із шихт на основі пісків та доломітів

Номер зразка стекел	Склад шихти, % (мас.)		Модуль кислотності M_k	Модуль в'язкості M_v
	пісок	доломіт		
1	80	20	3,4	2,46
2	75	25	2,8	2,11
3	70	30	2,4	1,81
4	65	35	2,2	1,62
5	60	40	1,9	1,39

Т а б л и ц я 3. Характеристики в'язкості та енергії активації в'язкої течії стекел на основі пісків

Номер зразка стекел	Склад шихти, % (мас.)		В'язкість η (дПа·с) при температурі t (°C)					Енергія активації E_η	
	пісок	доломіт	1450	1400	1350	1300	1250	ккал/моль	кДж/моль
1	85	15	235	410	675	1382	—	62	259
2	80	20	100	173	306	588	1060	62	259
3	75	25	77	136	240	457	871	63	264
4	70	30	32	57	107	204	383	64	269
5	65	35	27	52	95	180	380	68	286

що пояснюється більшим порівняно з CaO впливом MgO на даний показник. Скло проби 1, згідно з класифікацією [3], утворює високов'язкі розплави, проби 2, 3 — в'язкі, проби 4 — середньов'язкі, проби 5 — низьков'язкі. За показником в'язкості та ΔE для отримання волокон можуть бути запропоновані наступні склади: № 1 — для неперервних; № 2, 3 — для супертонких та № 4, 5 — для тонких штапельних.

Аналіз отриманих результатів температурної залежності в'язкості стекел (рис. 2) показує, що синтезовані стекла на основі шихт з пісків та доломітових гірських порід порівняно “короткі” — крива на графіку має крутий підйом. Це свідчить про те, що режими формування для “коротких” стекел визначити важче, ніж для “довгих”. Треба більш чітко витримувати режими зміни температури в часі, тому що може скластися ситуація, коли через переохолодження

формування виробу буде неможливо.

При введенні доломіту до складу пісків в кількості 30—45% (мас.) утво-

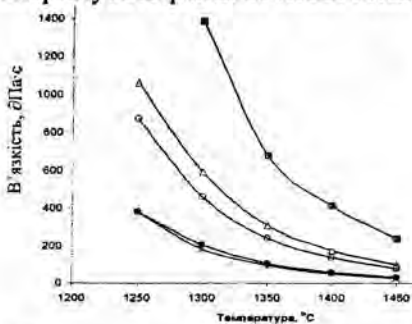


Рис. 2. Залежність в'язкості розплавів від температури і складу шихти (пісок : доломіт) (% (мас.)): ■ — 85 : 15; Δ — 80 : 20; ○ — 75 : 25; ● — 70 : 30; * — 65 : 35.

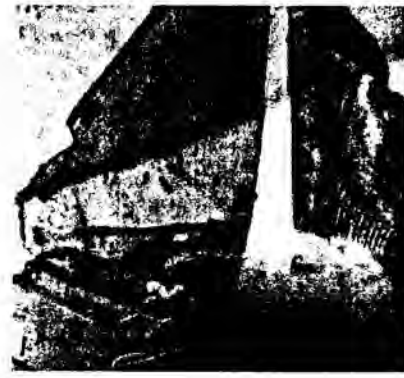


Рис. 3. Мікроструктура стекел.

Т а б л и ц я 4. Температура верхньої межі кристалізації стекел на основі пісків

Номер зразка стекел	Склад шихти, % (мас.)		$T_{в.м.к.}, ^\circ\text{C}$
	пісок	доломіт	
1	85	15	1270
2	80	20	1290
3	75	25	1300
4	70	30	1300
5	65	35	1300

рюються середньо- та низьков'язкі розплави (рис. 2). Поверхневий натяг розплавлених стекел при температурі 1000—1400 °С становить 0,2—0,38 Дж/м². Зниження поверхневого натягу в температурному інтервалі незначне (1—3% на кожні 100 °С). На рис. 3 представлено мікроструктуру досліджуваних стекел. Результати досліджень верхньої межі кристалізації $T_{в.м.к.}$ наведено в табл. 4.

При заміні 5% (мас.) СаО на MgO зменшуються швидкість кристалізації і температура плавлення кристалів, а при заміщенні до 4% (мас.) Na₂O на MgO знижується швидкість росту кристалів і підвищується температура їх плавлення [1—3]. При шихтуванні пісків доломітом (35—40% (мас.)) утворюються низьков'язкі розплави, які можуть бути придатні для отримання штапельних волокон способом вертикального роздуву повітрям, якщо $T_{в.м.к.}$ не більше 1310 °С [1, 4]. По даним табл. 4, ці вимоги забезпечуються.

Важливим фактором в технологічному процесі одержання волокон є розтікання скломаси по фільтрній пластині. Ступінь розтікання розплаву визначають по крайовому куту змочування. В раніше проведених (рис. 4, крива 3) дослідженнях показано, що змочування платиново-родієвої пластини розплавом з гірських порід типу базальтів із підвищенням температури збільшується. Крайовий кут змочування пластини розплавом

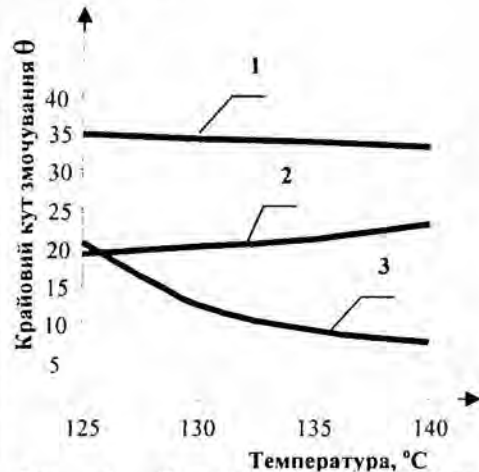


Рис. 4. Температурна залежність крайового кута змочування розплавів стекел: 1 — нейтрального; 2 — з пісків та доломітів; 3 — з гірських порід типу базальтів.

Т а б л и ц я 5. Температурний інтервал виробки волокон на основі пісків та гірських порід (доломітів)

Номер зразка стекол	Склад шихти, % (мас.)		Інтервал виробки, °С	Діаметр волокна, мкм
	пісок	доломіт		
1	85	15	1410—1450	9—12
2	80	20	1380—1430	8—14
3	75	25	1390—1430	8—13
4	70	30	1300	Спостерігається обривність, волокно майже не утворюється
5	65	35	1300	

скла на основі пісків, так як і для нейтрального скла, практично не змінюється. Для скла на основі пісків він в середньому становить 20°.

Результати досліджень температурного інтервалу виробки волокон на основі пісків та гірських порід (доломітів) наведено у табл. 5.

Висновки

В залежності від співвідношення пісків та доломітів можна отримувати однорідні розплави з різними показниками в'язкості та кристалізаційної здатності. Оптимальною для формування неперервних волокон є шихта, що складається з 80% (мас.) піску та 20% (мас.) доломіту.

При збільшенні вмісту доломіту від 25 до 35% має місце зменшення в'язкості з одночасним підвищенням температури початку кристалізації, що призводить до звуження інтервалу волокнутворення. З розплавів таких стекол можна отримувати штапельні волокна методом роздуву.

1. *Китайгородский И. И.* Технология стекла. — М., 1968. — 564 с.
2. *Горайнов К. Э., Дубенецкий К. Н., Васильков С. Г., Попов Л. Н.* Технология минеральных теплоизоляционных материалов и легких бетонов. — М.: Стройиздат, 1976. — С. 531—536.
3. *Школьников Я. А., Полик Б. М., Кочаров З. П., Нигин Э. Р.* Стеклоплетенное штапельное волокно. — М.: Химия, 1969. — 269 с.
4. *Махова М. Ф., Горбачев Г. Ф., Одарич Н. Г., Коваленко В. Г.* Некоторые особенности горных пород и их расплавов, пригодных для получения волокон // Строительные материалы, изделия и санитарная техника. — 1982. — Вып. 5. — С. 55—57.
5. *Джигирис Д. Д., Махова М. Ф.* Основы производства базальтовых волокон и изделий. — М.: Теплоэнергетик, 2002. — 416 с.
6. *Кинджери В. Д.* Измерение при высоких температурах. — М.: НТИ черной и цветной металлургии, 1963. — С. 167—173.
7. *Глазов В. М., Вобст М., Тимошенко В. И.* Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников. — М.: Металлургия, 1989. — С. 50—60.
8. *Бах Х., Баукке Ф. Г. К., Брюкнер Р. и др.* Виды брака в производстве стекла. — М.: Стройиздат, 1986. — 648 с.

Исследование физико-химических и технологических характеристик расплавов стекол на основе песков и нерудных минералов

Ю. Н. Чувашов, Г. Ф. Горбачов, О. М. Ященко, И. И. Дидук,
Т. П. Трофимова, Н. И. Кошеленко

Приведены результаты исследований физико-химических и технологических характеристик расплавов стекол (поверхностного натяжения, температурной зависимости вязкости, кристаллизационной способности, краевого угла смачивания) на основе песков и нерудных минералов. Показано, что в зависимости от соотношения компонентов (песков и доломитов) можно получать однородные расплавы с разными показателями вязкости и кристаллизационной способности. Увеличение содержания доломита приводит к уменьшению вязкости с одновременным повышением температуры начала кристаллизации и к сужению интервала волокнообразования.

Ключевые слова: исследования, расплавы, стекла, физико-химические и технологические характеристики, волокна.

Research physical and chemical and technical characteristics of glasses melting on the basis of sand and nonmetallic minerals

Yu. M. Chuvashov, G. F. Gorbachov, O. M. Yaschenko, I. I. Diduk,
T. P. Trofimova, N. I. Koshelenko

In article results of physical-chemical and technical characteristics melting glasses (a superficial tension, temperature dependence of viscosity, crystallization ability, contact angle of wetting) on the basis of sand and nonmetallic minerals is reduced. It is shown, that depending on a parity of sand and dolomite it is possible to receive homogeneous melting with different parameters of viscosity and crystallization abilities. The increase in contained dolomite leads to reduction of viscosity with simultaneous rise in temperature of crystallization beginning and narrowing of an interval of fibrolization.

Keywords: researches, melting, glasses, physical and chemical and technical characteristics, fibres.