

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА НА ВЯЗКОСТЬ И СМАЧИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

О.С. Татаринцева, Н.Н. Ходакова, Д.Е. Зимин, Т.К. Углова, В.Ф. Павлов

В работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния содержания оксидов железа на физико-химические параметры расплавов. Показано, что из расплавов с разной концентрацией оксидов железа формируются материалы, отличающиеся свойствами и структурой.

Силикатные расплавы с разным содержанием оксидов железа были получены в процессе восстановительного плавления шихты, содержащей долерит и известняк в соотношении (80:20), при заданном времени выдержки расплава при температуре 1500 °С в промышленной рудотермической электропечи производительностью 5 т/ч по расплаву [1].

Температурный режим плавильного агрегата контролировали оптическим пирометром. Количество расплава в печи на начало эксперимента 45 т. Расчетное количество кокса для восстановления железа 1,6 т. Для исключения перегрева расплава при добавлении кокса и взаимодействия расплава с футеровкой печи кокс добавляли в расплав малыми порциями (по 100 кг), что, однако

приводило к увеличению общего времени восстановления. Сокращения времени восстановления можно добиться, проводя загрузку кокса вместе с шихтой, что способствует частичному восстановлению железа в твердой фазе. Процесс восстановления железа проходит по границе кокс-расплав и в приэлектродной зоне.

Выделяемые газы участвуют в тепло- и массообмене. Изменение концентрации железа в силикатном расплаве зависит от времени восстановления, причем в первые часы скорость восстановления железа значительно выше, чем в последующие. Химический состав исходного сырья, определенный аналитическими методами, представлен в таблице 1.

Таблица 1

| Материал | Химический состав исходного сырья | | | | | | | | | | | |
|-----------|-----------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|------|------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|
| | Содержание, % масс. | | | | | | | | | | | |
| | ппп | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | CaO | MgO | MnO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ |
| Долерит | 3,02 | 48,64 | 14,82 | 4,00 | 6,81 | 11,56 | 6,50 | 0,32 | 0,70 | 0,33 | 1,90 | 1,40 |
| Известняк | 42,9 | 2,39 | 0,49 | 0,31 | - | 52,9 | 1,08 | - | - | - | - | - |

Пробы расплава отбирали через разные промежутки времени восстановления τ_b в количестве 15 кг каждая, охлаждали в режиме термоудара (сливом в воду) с получением стеклогранулята, высушивали и измельчали на дисковом истирателе до частиц размером

не более 100 мкм. Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что с увеличением времени восстановления содержание оксидов железа в пробах стекла снижается, приводя к перераспределению концентраций других элементов.

Таблица 2

| τ_b , Ч | Химический состав проб стекла с разным содержанием оксидов железа | | | | | | | | | | |
|--------------|---|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--|
| | Содержание, % масс. | | | | | | | | | | |
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe _x O _y | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Cr ₂ O ₃ | TiO ₂ | |
| 0 | 43,02 | 13,35 | 9,73 | 22,78 | 7,4 | 0,20 | 2,30 | 0,75 | 0,30 | 0,15 | |
| 74 | 44,14 | 15,53 | 4,91 | 24,61 | 6,1 | 0,17 | 2,99 | 0,64 | 0,64 | 0,10 | |
| 122 | 43,58 | 16,19 | 2,40 | 24,64 | 8,0 | 0,17 | 2,85 | 0,56 | 0,62 | 0,10 | |
| 140 | 45,20 | 15,92 | 2,10 | 24,26 | 7,95 | 0,22 | 2,85 | 0,86 | 0,62 | 0,15 | |
| 200 | 44,65 | 14,72 | 0,30 | 29,02 | 6,3 | 0,35 | 1,55 | 0,54 | 0,35 | - | |

Примечание. Fe_xO_y – содержание общего железа (Fe₂O₃+ FeO)

Известно, что вязкость η расплава в значительной степени зависит от его химического состава. Для определения η получен-

ных стекол нами был использован цифровой ротационный вискозиметр, принцип действия которого сводится к измерению времени про-

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА НА ВЯЗКОСТЬ И СМАЧИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

хождения угла закрученной пружины, помещенной между приводным валом и внутренним цилиндром, деформирующим расплав, находящийся между неподвижным внешним и вращающимся с постоянной скоростью внутренним цилиндром. Измерение вязкости расплава проводили в интервале температур от 1450 до 1200 °С после изотермической выдержки его в течение 30 мин при каждой заданной температуре для установления равновесия. Относительная погрешность определения вязкости составляла 5 % при доверительной вероятности 0,95.

На рис.1 представлены температурные зависимости вязкости расплавов для проб с различным содержанием оксидов железа, из которых видно, что с увеличением содержания общего железа в стекле вязкость расплава уменьшается во всем исследуемом температурном диапазоне. Особенно сильно эта зависимость проявляется при низких температурах. При температуре 1450 °С вязкости расплавов с разным содержанием железа близки.

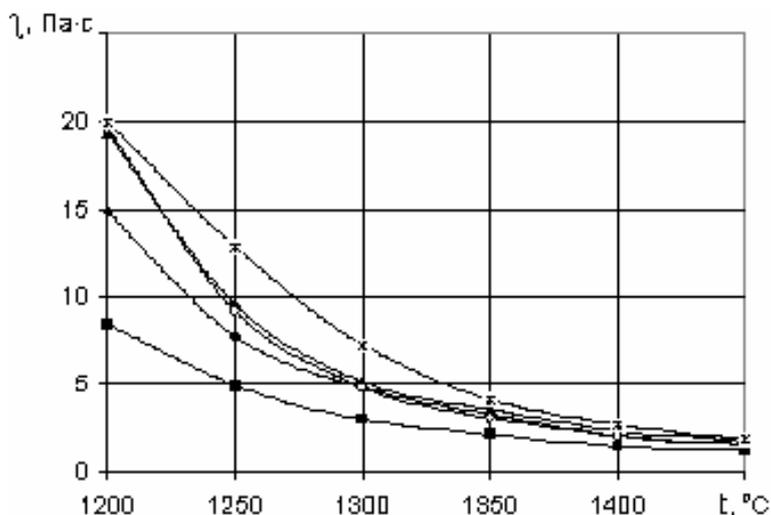


Рис.1. Температурная зависимость вязкости расплавов с различным содержанием оксидов железа: ■ 9,73 % Fe_xO_y ◆ 4,91 % Fe_xO_y ▲ 2,4 % Fe_xO_y ◊ 2,1 % Fe_xO_y ★ 0,3 % Fe_xO_y

Исходя из ранее установленных критериев [2, 3], для получения супертонких волокон способом вертикального раздува воздухом наиболее оптимальной является вязкость расплава 3...9 Па·с. Такая вязкость для большинства базальтовых расплавов обеспечивается при температурах 1400...1450 °С, а для исследуемых расплавов она находится в диапазоне от 1250 до 1350 °С, что позволяет перерабатывать их в волокна при достаточно низких температурах.

О пригодности расплава для производства конкретного вида волокон косвенно можно судить и по величине энергии активации вязкого течения ΔE_{η} , определяемой как угловой коэффициент прямой, представляющей линейную зависимость логарифма вязкости от обратной температуры.

Согласно исследованиям [4,5], расплавы, пригодные для производства непрерывных, супертонких и тонких штапельных воло-

кон должны иметь ΔE_{η} не более 270, 290 и 315 кДж/моль соответственно.

Анализ энергетических параметров, рассчитанных из наклона зависимостей, представленных на рис. 2, показал, что найденные значения ΔE_{η} (от 180 до 210 кДж/моль) позволяют предполагать возможность выработки из исследуемых образцов как штапельных, так и непрерывных волокон.

В производстве непрерывных волокон большое значение играет смачиваемость расплавами платинородиевого сплава, из которого изготавливаются промышленные питатели. Это свойство расплава определяет верхнюю границу температурного интервала вытяжки волокна. В большей степени, чем от содержания других оксидов, смачиваемость зависит от концентрации в расплаве Fe_xO_y [6]. В нашей работе смачиваемость оценивали по краевому углу смачивания Θ .

Для его измерения из измельченного стекла изготавливали в пресс-форме таблетку определенного размера, помещали на платинородиевую пластину и устанавливали в предварительно нагретую до нужной температуры печь, где выдерживали при этой

температуре в течение 30 мин. Температура, измеряемая платинородиевой термопарой, поддерживалась с высокой степенью точности ± 3 °С. Угол смачивания определяли с помощью проекционного аппарата по проекции капли.

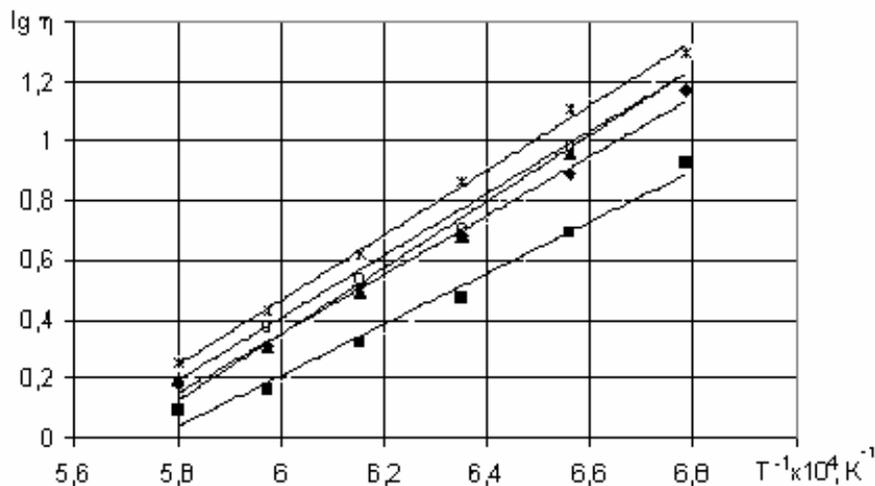


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры: ■ 9,73 % Fe_xO_y ♦ 4,91 % Fe_xO_y
 □ 2,1 % Fe_xO_y × 0,3 % Fe_xO_y ▲ 2,4 % Fe_xO_y

Смачиваемость железосодержащими расплавами платинородиевого сплава возрастает с повышением температуры за счет

уменьшения сцепления между частицами расплава и материалом пластины (рис.3).

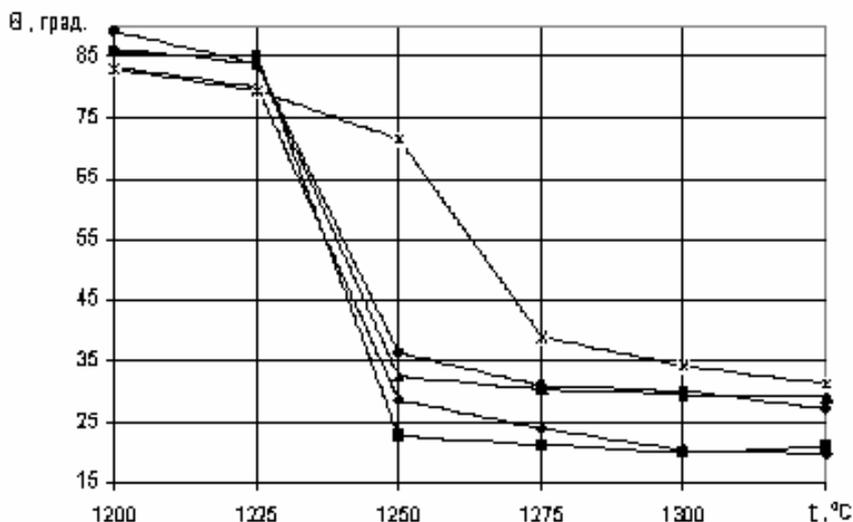


Рис.3. Температурная зависимость краевого угла смачивания для расплавов с различным содержанием оксидов железа: ■ 9,73 % Fe_xO_y ♦ 4,91 % Fe_xO_y ▲ 2,4 % Fe_xO_y × 0,3 % Fe_xO_y □ 2,1 % Fe_xO_y

Это особенно проявляется в интервале 1225...1250 °С, при дальнейшем повышении температуры Θ уменьшается, но незначительно.

Обезжелезненный расплав (0,3 % Fe_xO_y), имеющий более пологую кривую, обладает меньшей способностью к растеканию. Резкое снижение угла смачивания при температуре

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА НА ВЯЗКОСТЬ И СМАЧИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

1250 °С отмечено для расплавов при переходе от 0,3 до (2,1-2,4) % Fe_xO_y , дальнейшее увеличение количества оксидов железа при-

водит к более медленному его уменьшению (рис. 4).

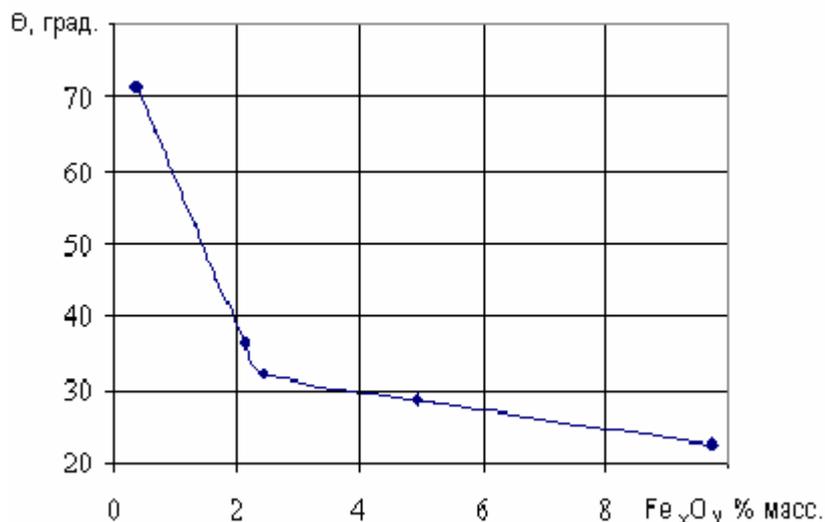


Рис.4. Зависимость угла смачивания от содержания оксидов железа в расплаве при $t = 1250^\circ C$

В процессе эксперимента было установлено, что при нагревании образцы стекла претерпевают изменения, заключающиеся в переходе от кристаллического к аморфному состоянию (рис. 5): при температуре 1200 °С – капля непрозрачная со следами оксида железа в виде мелких черных точек и полностью закристаллизованной поверхностью;

1300 °С – капля расплава имеет открытые и закрытые поры различного размера, следы множественных газовых пузырей, что особенно заметно на фото при небольшом увеличении (рис. 6); 1325 °С – капля с чистым полем расплава, что соответствует аморфному состоянию.

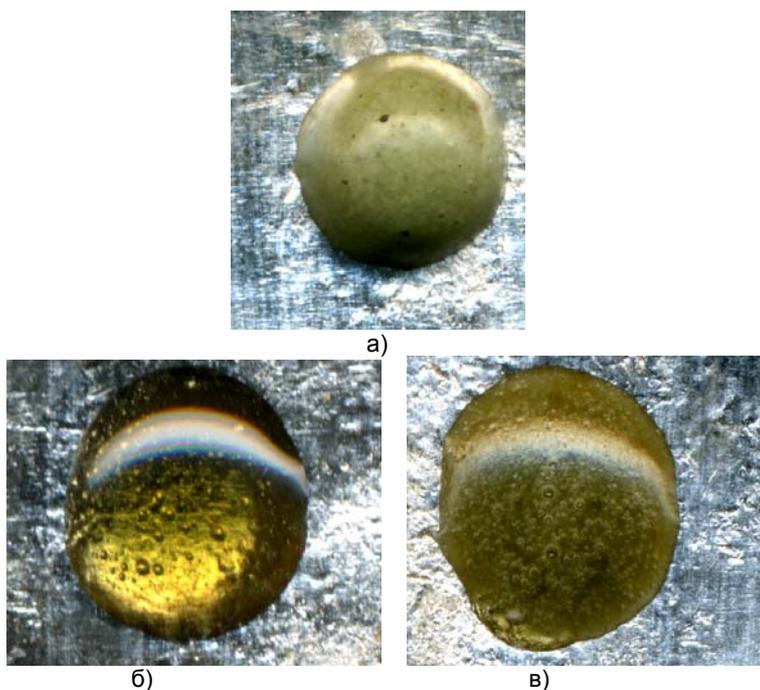


Рис. 5. Образцы обезжелезненного стекла (0,3 % масс. Fe_xO_y) при температуре: 1200 °С(а); 1300°С (б); 1325 °С (в)



Рис. 6. Образец обезжелезненного стекла

Исследуемые материалы сварены в восстановительной атмосфере, обуславливающей образование карбидов металлов из-за высокого сродства углерода, вводимого вместе с шихтой к металлам. При повторном нагревании в окислительной среде происходит разложение карбидов и, как следствие, поризация материала, образуется пеносиликат, представляющий собой аморфную фазу, пронизанную закрытыми и открытыми порами различного диаметра. При нагреве пеносиликат спекается и, кристаллизуясь, превращается в монолитный материал поликри-

сталлического строения (рис. 5а). Дальнейшее повышение температуры ведет к разложению карбидов, выделяется углекислый газ и образуется пеностекло (рис. 5б), которое с увеличением температуры обезгаживается, переходя в аморфное состояние (рис. 5в).

Из таблицы 5 видно, что увеличение количества оксидов железа в расплаве приводит к сокращению времени достижения стеклом аморфного состояния за счет снижения температуры плавления и уменьшения вязкости расплава. В этом заключается положительная роль оксидов железа.

Таблица 5

| Содержание Fe_xO_y , % масс. | Состояние образцов стекла с разным содержанием оксидов железа | | | | | |
|--------------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | Состояние образца при температуре, °С | | | | | |
| | 1200 | 1225 | 1250 | 1275 | 1300 | 1325 |
| 9,73 | Непрозрачное стекло со следами Fe | Непрозрачное стекло со следами Fe | Пеностекло | Аморфное прозрачное стекло | Аморфное прозрачное стекло | Аморфное прозрачное стекло |
| 4,91 | Непрозрачное стекло со следами Fe | Непрозрачное стекло со следами Fe | Пеностекло | Аморфное прозрачное стекло | Аморфное прозрачное стекло | Аморфное прозрачное стекло |
| 2,4 | Непрозрачное стекло со следами Fe | Непрозрачное стекло со следами Fe | Пеностекло | Аморфное прозрачное стекло | Аморфное прозрачное стекло | Аморфное прозрачное стекло |
| 2,1 | Непрозрачное стекло со следами Fe | Непрозрачное стекло со следами Fe | Пеностекло | Пеностекло | Аморфное прозрачное стекло | Аморфное прозрачное стекло |
| 0,3 | Непрозрачное стекло со следами Fe | Непрозрачное стекло со следами Fe | Непрозрачное стекло со следами Fe | Пеностекло | Пеностекло | Аморфное прозрачное стекло |

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА НА ВЯЗКОСТЬ И СМАЧИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что, варьируя содержание оксидов железа в расплаве, можно менять свойства конечного продукта, который будет обладать свойствами ситалла, имея закристаллизованную структуру, либо свойствами пеностекла, или аморфного стекла, что позволит получать материалы с разными характеристиками и свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ – грант № 05-08-17904.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тютюнник А.А., Зибров В.М., Шабанов В.Ф., Павлов В.Ф. Способ получения обезжелезных минеральных волокон из базальтовых пород и технологическая линия для его осуществления / Сб. докладов VI Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья». – М: ФГУП «ЦНИИХМ», 2006. – С. 9–14.
2. Дубровский В.А., Рычко В.А. и др. Базальтовые расплавы для формования штапельного волокна // Стекло и керамика.–1968.– № 12. – С.18–20.
3. Татаринцева О.С., Потапов М.Г., Ходакова Н.Н. Перспективы использования горных пород Сибири и Дальнего Востока в производстве базальтовых волокон // Стены и фасады. – 2001. – № 3(12). – С.17–20.
4. Махова М.Ф., Горбачев Г.Ф. и др. Некоторые особенности горных пород и их расплавов, пригодных для получения волокон // Строительные материалы, изделия и санитарная технология. – 1982. – Вып. 5. – 186с.
5. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова.– М.: Теплоэнергетик, 2002. – 412 с.
6. Павлушкин Н.М. Практикум по технологии стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин, Г.Г. Сентюрин, Р.Я. Ходановская. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1970. – 232с.