

УДК 666.1.036.858

## СТАДИЯ ИОННОГО ОБМЕНА В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРЕРЫВНЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

**Жуковская Е.С., Павлов Ю.В., Попов С.С., Гутников С.И.**

*ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
Москва, e-mail: evg.zhukovskaya@gmail.com*

В работе рассмотрена возможность применения стадии ионного обмена в технологии получения базальтовых непрерывных волокон. В ходе выполнения работы на экспериментальной установке были получены непрерывные базальтовые волокна диаметром 10–12 мкм. Получение непрерывного волокна проводили на лабораторной установке, которая реализует двухстадийный процесс получения непрерывных волокон. На установке определяли технологические параметры получения волокна (нижний предел температурного интервала выработки, верхний предел температурного интервала выработки, температурный интервал выработки). В работе была сконструирована и изготовлена установка для проведения стадии ионного обмена для базальтовых непрерывных волокон. Полученные материалы были исследованы методами рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентного анализа и оптической микроскопии. Показано, что в процессе проведения стадии ионного обмена в структуре базальтовых волокон не происходит процесса расслоения с их дальнейшей кристаллизацией. Химический состав волокон и их диаметр в процессе ионного обмена не меняется. Для изучения эффекта, который ионный обмен оказывает на механические свойства базальтовых волокон, проводились испытания прочности на разрыв и модуля упругости для моноволокон диаметром 10–12 мкм. Полученные непрерывные волокна обладают повышенной на 25–30% прочностью на разрыв по сравнению с исходными. На основании полученных результатов можно сделать вывод о перспективе использования стадии ионного обмена в технологии получения базальтовых и стеклянных непрерывных волокон.

**Ключевые слова:** стеклянные волокна, технология, прочность, ионный обмен

## STAGE OF ION EXCHANGE IN THE CONTINUOUS BASALT FIBERS PRODUCTION TECHNOLOGY

**Zhukovskaya E.S., Pavlov Yu.V., Popov S.S., Gutnikov S.I.**

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: evg.zhukovskaya@gmail.com*

The paper considers the possibility of using the ion exchange stage in the technology for producing basalt continuous fibers. The production of continuous fiber was carried out in a laboratory setup that implements a two-stage process for producing continuous fibers. The installation determined the technological parameters of fiber production (lower limit of the temperature range of production, upper limit of the temperature range of production, temperature interval of production). In the course of the work continuous basalt fibers with a diameter of 10–12 μm were obtained using laboratory scale system. In the work, an apparatus for ion exchange for continuous basalt fibers was designed and manufactured. The resulting materials were investigated by X-ray diffraction analysis, X-ray fluorescence analysis and optical microscopy. It is shown that during the stage of ion exchange the process of separation in the structure of basalt fibers with their further crystallization does not occur. The fiber chemical composition and fiber diameter during the ion exchange process does not change. To study the effect of ion exchange on the mechanical properties of basalt fibers, the tensile strength and elastic modulus were determined for selected monofilaments with a diameter of 10–12 μm. Continuous fibers with high tensile strength by 25–30% compared with the original ones are obtained. According to recent investigation, there is a prospect of using the ion exchange stage in the technology for producing basalt and glass continuous fibers.

**Keywords:** glass fibers, technology, tensile strength, ion exchange

Стеклянные и базальтовые волокна широко применяются в разных областях: для армирования полимерных композиционных материалов, бетонов, штукатурок и пр. Волокна на основе горных пород широко используются для производства теплоизоляционных и конструкционных материалов.

Одним из наиболее перспективных видов стеклянных волокон являются базальтовые непрерывные волокна. Технология получения базальтовых непрерывных волокон была разработана и активно внедрялась еще во второй половине XX в.

В отличие от классических составов марок стекловолокон E, S, AR и других,

базальтовые волокна получают из горных пород. Химический состав у базальтовых стекол довольно сложен и зависит от месторождения [1].

Базальтовые волокна обладают достаточно высокой механической прочностью [2] и высокой щелочестойкостью [3] по сравнению со стеклянными волокнами марки E. Однако ширококого распространения они пока не получили. Это связано с их относительно высокой стоимостью, что в свою очередь определяется низкой производительностью технологии. Например, в отличие от стекловолокон марки E, где количество одновременно вытягиваемых

монофиламентов с одного фильерного питателя может достигать несколько тысяч, для базальтовых волокон этот параметр ограничен 800–1000 фильерами. Эта особенность напрямую связана с повышенной кристаллизационной способностью базальтовых расплавов [4].

Базальтовые стекла можно отнести к многокомпонентным алюмосиликатным стеклам следующего химического состава (в мас. %): 47–55 SiO<sub>2</sub>, 14–22 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7–15 Σ(FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 4–12 CaO, 3–9 MgO, 2–8 K<sub>2</sub>O, 2–8 Na<sub>2</sub>O и 1–3 TiO<sub>2</sub> [5]. Прочность на разрыв базальтовых волокон может достигать 3000 МПа [6], что сопоставимо с лучшими образцами стекловолокна марки Е. Потенциал развития технологии получения базальтовых непрерывных волокон заключается в реализации их преимуществ по сравнению с волокнами марки Е.

Целью данной работы является исследование возможности применения метода ионного обмена для модернизации технологии получения базальтовых непрерывных волокон с улучшенными механическими свойствами.

#### Материалы и методы исследования

Непрерывные волокна формовали с использованием андезито-базальтового сырья из карпатского месторождения Сильце. Базальтовую породу дробили и измельчали до порошкообразного состояния. В качестве модифицирующей добавки использовали карбонат натрия марки «х.ч.». Стекловарение проводилось по температурному режиму, включающему три этапа: относительно медленный нагрев в течение 10 ч до температуры 1100 °С, соответствующий дегазации расплавленной стекломассы; затем скорость нагрева повышалась и за 2 ч достигалась температура 1600 °С; на финальной стадии проводилось выдерживание расплава в течение 36 ч при температуре 1600 °С. Химический состав используемого сырья (состав «Базальт»), а также модифицированного образца, содержащего повышенное количество Na<sub>2</sub>O, был уточнен с использованием метода рентгенофлуоресцентного анализа, результаты которого представлены в табл. 1.

#### Рентгенофазовый анализ

Рентгеновские исследования были выполнены в нормальных условиях на дифрактометре ARLX'TRA (анод – медь, CuK<sub>α1</sub> λ = 1.54060 Å, CuK<sub>α2</sub> λ = 1.54443 Å; съемка «на отражение»; Si (Li) детектор Пельтье). Измерения выполнялись в интервале углов 2Θ от 10 до 70°, шаг 2Θ составлял 0,02°, скорость съемки была 1°/мин. Для анализа полученных результатов, в том числе фазового анализа, использовалось программное обеспечение Crystallographica Search-Match с привлечением базы данных ICDD и PDF-2.

#### Рентгенофлуоресцентный анализ

Химический состав исследуемых образцов был определен на рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios Advanced PANalytical (анод – родий, мощность 4 кВт, детектор HiPer-Scint, геометрия на облучение «снизу»). Исследования выполняли в инертной атмосфере (аргон). Перед измерениями проводили следующую подготовку: анализируемые образцы перетирали до порошкообразного состояния и смешивали с полистиролом, после чего прессовали в виде таблеток.

#### Оптический анализ

Средний диаметр сформованных волокон был установлен с использованием оптического микроскопа OLYMPUS BX51TRF (лампа на прохождение 12V100WHAL (PHILIPS 7724), ксеноновая лампа на отражение U-LH75XEAP0), оборудованном фотоаппаратом OLYMPUS C-5060. Измерения проводились при увеличении от 200 до 1000 раз. Для уточнения размеров анализируемых волокон использовалось программное обеспечение ImageScope Color.

#### Механические свойства волокон

Механические свойства исследуемых волокон, в том числе прочность и модуль упругости, выполнялись на разрывной машине Tinius Olsen Hounsfield H5KS, оборудованной консольным блоком управления. Для измерений и анализа полученных результатов использовалось программное обеспечение TestNavigator.

Таблица 1

Химический состав полученных образцов непрерывных волокон

Образец	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Базальт	63,1(6)	10,7(3)	0,9(1)	5,6(2)	12,2(3)	4,1(2)	1,1(1)	2,1(2)
Базальт – Na	60,0(6)	9,4(3)	0,9(1)	5,1(2)	11,6(3)	4,3(2)	1,1(1)	5,0(2)

Перед испытаниями проводили следующую подготовку образцов: на бумажные рамочки с размером исследуемой области 10 мм закрепляли базальтовые моноволокна, используя в качестве клея БФ-19. Прочность волокон рассчитывалась по формуле

$$\sigma = \frac{F}{S},$$

где  $\sigma$  – прочность на разрыв, Па;  $F$  – разрывная нагрузка, Н;  $S$  – площадь поперечного сечения волокна, м<sup>2</sup>. Для каждого исследования проводили измерение прочности на разрыв с постоянной скоростью 5 мм/с для не менее 50 моноволокон диаметром 10–12 мкм. За прочность принимали среднее значение.

Модуль упругости волокон рассчитывался по формуле

$$E = \frac{F \cdot l}{S \cdot \Delta l},$$

где  $E$  – модуль упругости, Па;  $H$ ;  $l$  – длина образца, м;  $\Delta l$  – удлинение образца, м. Проводилось не менее 50 экспериментов, среднее значение считалось модулем упругости.

### Результаты исследования и их обсуждение

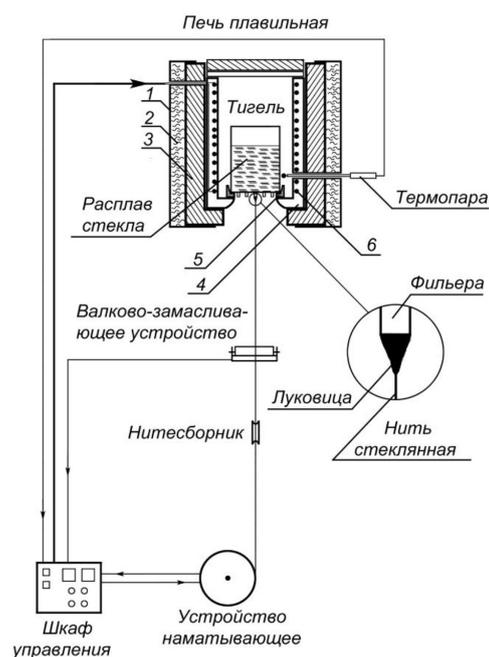
#### Стадия получения волокон

Формование непрерывного волокна производилось на лабораторной установке, которая реализует двухстадийный процесс получения непрерывных волокон. В установке была использована высокотемпературная муфельная печь с нагревательными элементами на основе карбида кремния. Регулировка процесса нагрева осуществлялась на основе данных, полученных при помощи термопар марки Pt 100 (рис. 1).

Полученное стекло дробили и вновь плавил в платиново-родиевом тигле. На дне тигля находились 4 фильеры, в которых происходило формование расплава в волокно. Скорость нагрева тигля – 500 °С/ч до температуры 1100 °С, затем 300 °С/ч вплоть до образования капли расплава стекломассы на фильере. Получившаяся капля вытягивалась с помощью стеклянной палочки, после чего производилась выработка необходимого количества непрерывного базальтового волокна с помощью намотки на вращающийся барабан. Средний диаметр формируемых волокон составлял 10–12 мкм, при этом регулировка диаметра осуществлялась скоростью вращения наматывающего устройства.

Для этого периодически проводили контроль диаметра при помощи оптического

микроскопа и определяли диаметр волокна (20 образцов). Технологические параметры получения волокна (нижний предел температурного интервала выработки (Тн.п.п.в.), верхний предел температурного интервала выработки (Тв.п.п.в.), температурный интервал выработки) представлены в табл. 2. В ходе получения добивались устойчивого процесса формования (менее 1 обрыва волокна в течение 20 мин). Для дальнейших исследований использовали волокна, полученные в середине температурного интервала выработки.



1. Металлическая футеровка 2. Каолиновая вата  
3. Легковесная керамическая теплоизоляция  
4. Керамическая изоляция 5. Керамическая подставка для многофильерного тигля 6. Pt - нагревательный элемент

Рис. 1. Схема лабораторной установки для получения непрерывного волокна

Таблица 2

Условия получения базальтовых непрерывных волокон

Образец	Температура получения		
	Тн.п.п.в., °С	Тв.п.п.в., °С	ΔТ, °С
Базальт	1420 ± 10	1490 ± 10	70 ± 10
Базальт – Na	1360 ± 10	1530 ± 10	170 ± 10

#### Стадия ионного обмена

Для осуществления стадии ионного обмена отобранные волокна располагали в расплавленную соль калия. Для этого нитрат калия марки «х.ч.» помещали в сталь-

ную ванночку и нагревали со скоростью  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до температуры плавления соли, после чего проводили выдержку в течение нужного для прохождения ионного обмена времени. Температуру контролировали на основе показания термопары марки ХА. Волокна проходили через расплав  $\text{KNO}_3$ , а затем охлаждались в воде с парафиновой эмульсией (рис. 2). Непрерывные волокна после стадии ионного обмена обильно промывали дистиллированной деионизированной водой до нейтральной реакции, то есть полного удаления соли калия. Далее следовала сушка обработанных волокон в течение 1 ч при температуре  $100^{\circ}\text{C}$ .

#### Исследование механических свойств

Все полученные стекла были исследованы методом РФА. Из рентгенограмм на рис. 3 видно, что все полученные стекла аморфны.

Для изучения влияния ионообменной модификации на механические характеристики непрерывных волокон на основе базальта был выполнен механический анализ. Была определена прочность на разрыв и модуль Юнга для моноволокон до и после ионного обмена. Результаты для базальтовых волокон без стадии ионного обмена представлены в табл. 3.

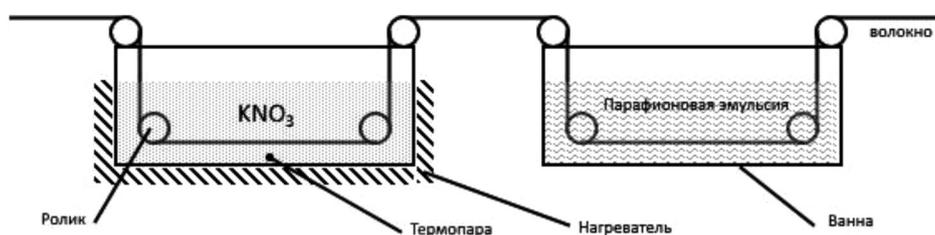


Рис. 2. Схема лабораторной установки для ионообменной обработки непрерывного волокна

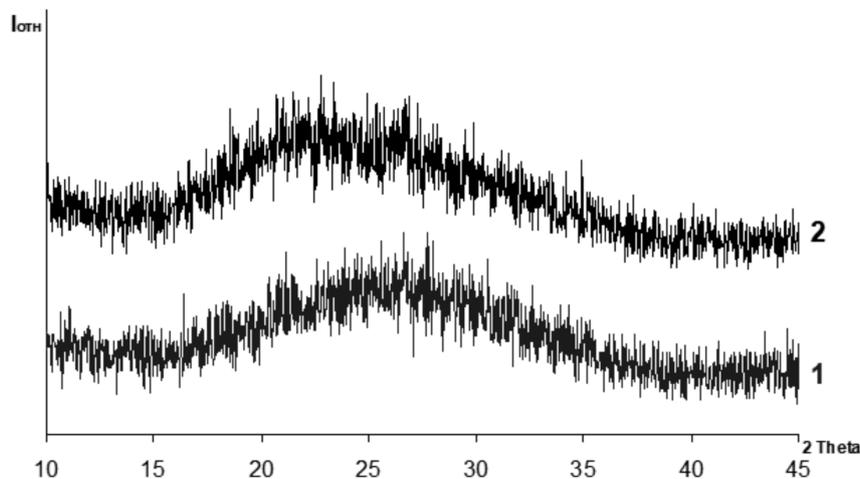


Рис. 3. Рентгенограммы полученных базальтовых непрерывных волокон:  
1 – Базальт, 2 – базальтовые волокна с добавлением оксида натрия

Таблица 3

Механические параметры полученных базальтовых непрерывных волокон без применения стадии ионного обмена

Образец	Механические параметры		Параметры Вейбулла		
	$\sigma$ , ГПа	E, ГПа	$\sigma_0$ , ГПа	m	R <sup>2</sup>
Без стадии ионного обмена					
Базальт	1,9(1)	55(2)	2,0	2,7	0,97
Базальт – Na	2,2(1)	59(2)	2,4	3,6	0,96

**Таблица 4**

Механические параметры полученных базальтовых непрерывных волокон с применением стадии ионного обмена

Образец	Температура обработки, °С	Время обработки, мин	Механические параметры		Параметры Вейбулла		
			$\sigma$ , ГПа	E, ГПа	$\sigma_0$ , ГПа	m	R <sup>2</sup>
Базальт	400	90	1,8(2)	52(2)	2,0	3,2	0,95
Базальт – Na	400	15	2,5(1)	58(1)	2,0	8,6	0,98
		30	2,6(1)	59(2)	2,6	5,0	0,98
		90	2,8(1)	61(2)	2,7	4,3	0,96
	500	30	2,3(2)	60(2)	2,1	4,4	0,97

Результаты для базальтовых волокон с применением стадии ионного обмена представлены в табл. 4.

**Заключение**

В работе получены базальтовые волокна с повышенными механическими свойствами. Впервые в процессе получения волокон применили стадию ионного обмена. Показано, что в процессе проведения стадии ионного обмена в структуре базальтовых волокон не происходит процесса расслоения с их дальнейшей кристаллизацией. На основании полученных результатов можно сделать вывод о перспективе использования стадии ионного обмена в технологии получения базальтовых и стеклянных непрерывных волокон. Прочность таких волокон может быть увеличена на 25–30 %.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00483.*

**Список литературы**

1. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. Монография. М.: Теплоэнергетик, 2002. 416 с.
2. Karamanov A. The Crystallisation Kinetics of Iron Rich Glass in Different Atmospheres. J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. P. 2233–2237.
3. Deak T., Czigany T. Chemical Composition and Mechanical Properties of Basalt and Glass Fibers: A Comparison. Textile Research Journal. 2009. P. 645–651.
4. Манылов М.С., Гутников С.И., Липатов Я.В., Похолок К.В., Филимонов Д.С., Лазорьяк Б.И. Кристаллизация базальтовых непрерывных волокон в окислительной атмосфере // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 4. С. 565–573.
5. Gutnikov S.I., Manylov M.S., Lipatov Ya.V., Lazoryak B.I., Pokholok K.V. Effect of the Reduction Treatment on the Basalt Continuous Fiber Crystallization Properties. J. Non-Cryst. Solids. 2013. V. 368. P. 45–50.
6. Fiore V., Scalici T., Di Bella G., Valenza A. A review on basalt fibre and its composites. Compos. Part B. 2015. V. 74. P. 74–94.