

І.І. Дідук, Г.А. Баглюк

Вплив хімічного складу та температури розплавів гірських порід на закономірності змочування ними платиново-родієвої фільтрної пластини

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України; м. Київ, вул. Кржижановського, 3,
тел. (044)424-15-34; E-mail: gbag@rambler.ru*

Приведені результати досліджень особливостей змочування платиново-родієвої підложки розплавами десяти різних складів гірських порід та значень їх поверхневого та адгезійного натягу в широкому температурному інтервалі. Показано, що найвищими значеннями поверхневого та адгезійного натягу відзначаються розплави базальтової групи, тоді як розплави алюмосилікатних нейтральних стекел, у складі яких відсутні оксидні сполуки заліза, характеризуються високим значенням крайового кута змочування та найменшими значеннями поверхневих сил. Введення в склад розплавів ZrO_2 суттєво підвищує рівень величин кутів змочування та поверхневого і адгезійного натягу на всьому температурному діапазоні у порівнянні з аналогічними розплавами без оксиду цирконію.

Ключові слова: силікатний розплав, базальт, плавлення, змочування, поверхневий натяг, гірська порода.

Стаття постуила до редакції 11.02.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

При виготовленні волокон із силікатних розплавів якість останніх та продуктивність процесу значною мірою визначаються конструкцією та матеріалом фільтрної вузла, який, як правило, виготовляється з платино-родієвих або інших жаростійких сплавів. Особливо важливою оптимальністю вибору матеріалу фільтри є при виготовленні волокон із гірських порід, які мають менш вузький інтервал плавлення у порівнянні із скляними волокнами [1÷4].

В процесі взаємодії розплаву з матеріалом фільтрної пластини доволі часто спостерігається його розтікання, а згодом і запливання фільтрних отворів. Надмірне змочування викликає обривність волокон, що призводить до зупинки процесу витягування волокон і порушення технологічного режиму.

До найбільш важливих характеристик, що визначають фізичні параметри взаємодії розплаву з матеріалом фільтри та суттєво впливають на стабільність процесу отримання волокон, є змочування, що характеризується величиною крайового кута змочування та значеннями поверхневої енергії і поверхневого натягу, які відображають міжмолекулярні та міжатомні дії на поверхні речовини [5÷8]. Зважаючи на суттєві відмінності хімічного складу різних видів сировини з гірських порід, дослідження процесів взаємодії

підложки із розплавами стекел, отриманими з останніх, залишаються вкрай актуальними. Це обумовило мету даної роботи, яка полягає в дослідженні особливостей впливу хімічного складу базальтових гірських порід на закономірності змочування розплавами останніх платиново-родієвої підложки.

II Матеріали та методики експерименту

В якості вихідної сировини для виготовлення волокон з розплавів гірських порід типу базальту різних складів використовували силікатні системи з добавками оксиду цирконію, алюмосилікатне (нейтральне) та алюмоборсилікатне скло, хімічний склад яких наведено в табл. 1.

На рис.1, а показаний процес розтікання скла із гірських порід (базальту) на платиново-родієвій пластині в залежності від температури. Визначення крайового кута змочування φ (рис. 1, б) проводили методом прямих спостережень шляхом заміру останнього на фотографіях, отриманих при відповідній температурі на високотемпературному мікроскопі, принципова схема якого приведена на рис. 2.

Величину поверхневого натягу розплаву визначали з використанням методу найбільшого

Таблиця 1

Номер проби	Порода	Хімічний склад сировини для виготовлення розплавів										
		Оксиди, % (мас.)										
		SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃
1	Алюмосилікатне скло	73,00	--	--	2,50	--	--	9,50	13,50	1,00	--	--
2	Алюмоборо-силікатне скло	53,00	--	--	15,00	0,10	--	4,00	17,00	0,20	0,10	10,00
3	Алюмосилікатне скло з пісків	62,9	0,30	--	9,80	0,86	1,57	3,40	17,50	2,00	1,60	--
4	Андезіто-базальт	52,84	0,50	--	17,28	8,97	1,66	6,30	7,10	2,20	1,60	--
5	Базальт	49,93	2,50	--	12,63	4,77	9,94	5,45	9,49	2,35	0,85	--
6	Діабаз I	48,39	1,72	--	14,25	7,53	1,50	4,80	12,60	3,18	2,32	--
7	Діабаз II	43,60	1,29	--	17,42	2,94	9,27	8,65	8,07	3,64	0,73	--
8	Андезіто-базальт з добавкою ZrO ₂	50,20	0,48	5,00	16,42	8,52	1,58	5,99	6,75	2,09	1,52	-
9	Базальт з добавкою ZrO ₂	44,94	2,25	10,00	11,37	4,29	8,95	4,91	8,54	2,12	0,77	-
10	Базальт з добавкою TiO ₂	47,55	7,14	-	12,03	4,55	9,46	5,19	9,04	2,24	0,81	-

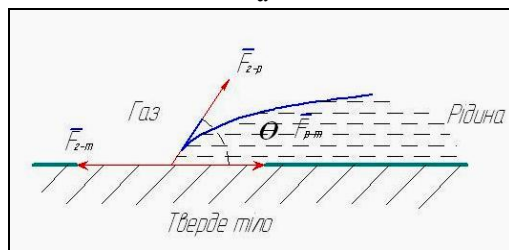
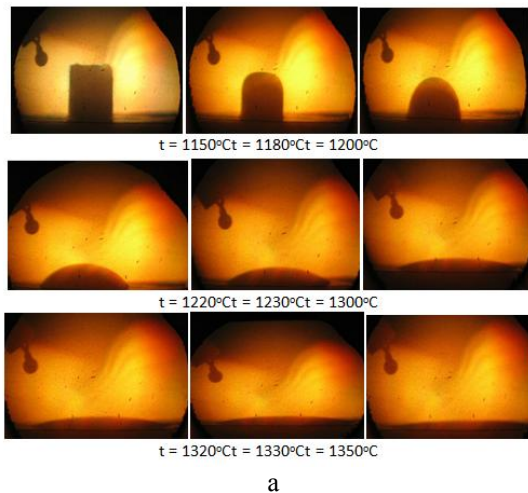


Рис. 1. Зміна форми зразка базальту (в центрі) в контакті з платино-родієвою пластиною при різних температурах (а) та схема визначення кута змочування Q (б).

тиску у бульбашці [9], який полягає у тому, що у тигель 3 з розплавом (рис. 3), величину поверхневого натягу якого ми визначаємо,

занурюється калібрований капіляр 4 радіусом r , виготовлений із хімічно-інертного по відношенню до розплаву матеріалу (в нашому випадку – платиновородієвий сплав), через який під деяким тиском p вдувається повітря. Числове значення поверхневого натягу зможе бути визначене із залежності [9]:

$$\Delta P_m = \frac{2\sigma}{r} + g\rho h$$

де ΔP_m – тиск в капілярі, що відповідає максимальному діаметру бульбашки; g – прискорення вільного падіння; r – густина розплаву; h – висота стовпа розплаву над нижнім зрізом капіляра.

III Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 4 представлені результати досліджень залежності крайового кута змочування платиновородієвої підложки силікатними розплавами різного складу від температури.

Як можна бачити з рисунку, розплави алюмосилікатних нейтральних стекел, у складі яких відсутні сполуки заліза, характеризуються практично стабільним високим значенням крайового кута змочування в температурному діапазоні існування рідкої фази (розплави № 1 та 2), тоді як наявність в складі розплаву вже близько 2,5 % оксидних фаз заліза (розплав № 3) суттєво зменшує крайовий кут змочування на всьому температурному інтервалі досліджень, та дещо збільшує залежність кута змочування від температури у порівнянні із розплавами 1 та 2.

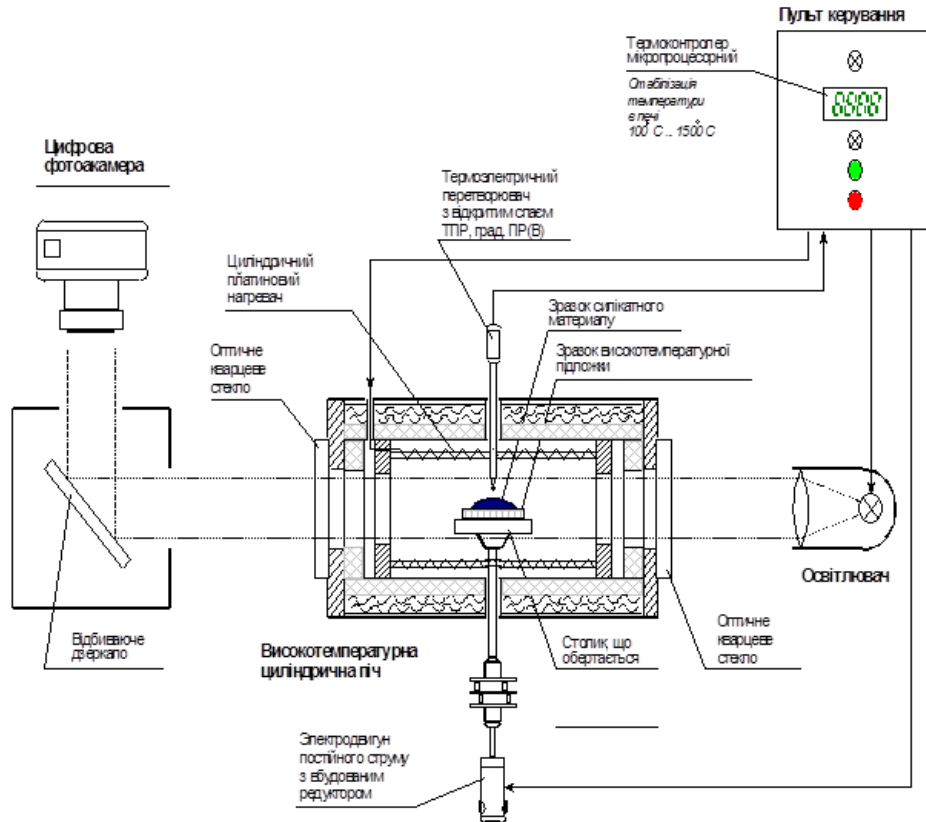


Рис. 2. Принципова схема установки визначення крайових кутів змочування.

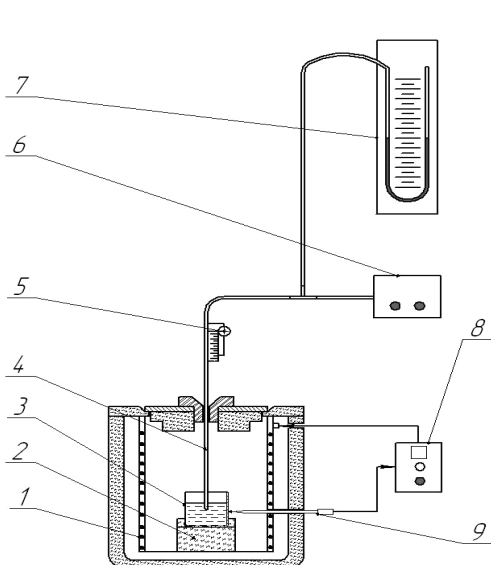


Рис. 3. Установка визначення поверхневого натягу розплавів: 1 – спіраль електричної печі; 2 – підставка; 3 – тигель з розплавом; 4 – капіляр; 5 – мікрометричний пристрій; 6 – мікрокомпресор; 7 – U-подібний манометр; 8 – блок управління; 9 – термопара.

На відміну від розплавів алюмосилікатних стеклок (№ 1–3), кут змочування для силікатних стеклок із гірських порід базальтової групи, що характеризуються наявністю у своєму складі до 15 % (мас.) оксидних сполук заліза (розплави № 4, 5, 8–10), характеризується вже суттєвою залежністю від температури і зменшується в 5–6 раз при збільшенні

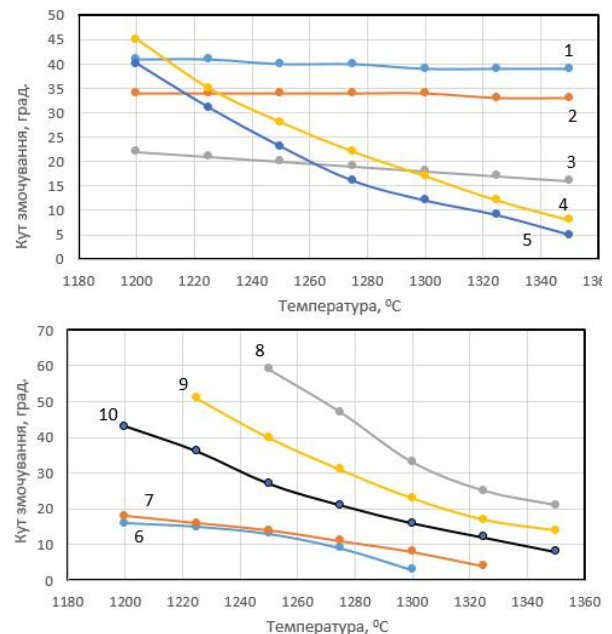


Рис. 4. Залежність крайового кута змочування силікатними розплавами різного складу від температури (номери кривих відповідають номерам проб розплавів з табл. 1).

температури від 1200 °C до 1350 °C. Введення в склад розплавів базальтів 5–10 % ZrO₂ (№ 8 та 9) не змінює відмічену тенденцію, однак загальний рівень значень кутів змочування на всьому температурному діапазоні досліджень для них суттєво вищий у порівнянні з аналогічними складами базальтових розплавів без оксиду цирконію (№ 4 та 5) на всьому

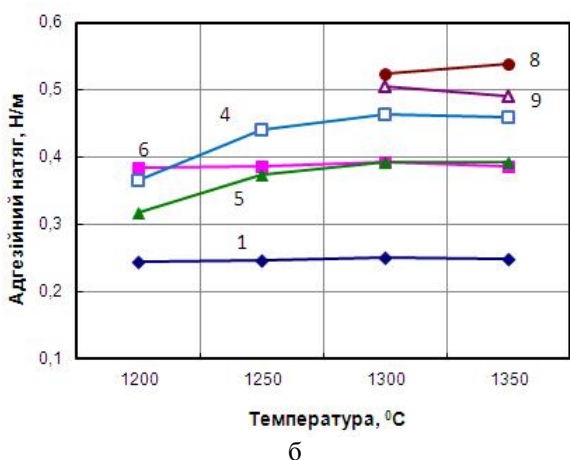
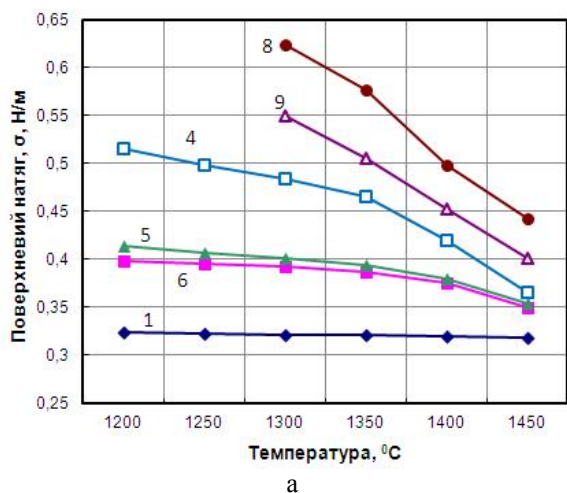


Рис. 5. Залежність поверхневого (а) та адгезійного (б) натягу розплавів різного складу від температури (номери кривих відповідають номерам проб розплавів з табл. 1).

температурному діапазоні досліджень. При цьому, як для вказаних вихідних розплавів базальтової групи, так і для розплавів з ZrO_2 , значення кутів змочування для розплавів на основі андезіто-базальту (№ 4 та 8) перевищують відповідні параметри для розплавів на основі базальту (№ 5 та 9).

Суттєво менші значення крайових кутів змочування при всіх температурах відмічаються для діабазів (розплави № 6 та 7), які мають в своєму складі найменший вміст SiO_2 .

Крайові кути змочування значною мірою визначаються поверхневим натягом розплаву, який, нарівні з капілярним тиском, є однією з основних термодинамічних характеристик поверхневого шару рідини на границі з газовою фазою та характеризує міжмолекулярні та міжатомні сили на поверхні речовини. В свою чергу, здатність розплаву змочувати тверде тіло визначається співвідношенням між когезією розплаву та його адгезією до твердого тіла. Вказане співвідношення може бути охарактеризоване величиною адгезійного натягу, яка визначається як різниця між роботою адгезії рідини (розплаву) до твердого тіла та поверхневим натягом

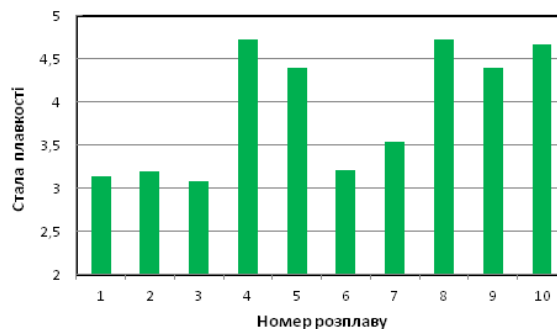


Рис. 6. Значення сталої плавкості K для досліджуваних розплавів.

на границі рідина – газ. Величина адгезійного натягу може бути визначена із залежності [9]:

$$A_n = \sigma_{т-р} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

де $\sigma_{т-р}$ – поверхневий натяг на межі підложка – розплав; θ – крайовий кут змочування.

Як показали результати експериментальних досліджень поверхневого натягу силікатних розплавів різних хімічних складів, найменшими значеннями $\sigma_{т-р}$ на всьому температурному діапазоні характеризується алюмосилікатне скло, в складі якого практично відсутні оксидні сполуки заліза та мінімальний вміст оксиду алюмінію, однак підвищений вміст SiO_2 (рис. 5, розплав № 1), що добре корелює із високими значеннями кута змочування для цього складу розплаву (рис. 4, а). Із збільшенням вмісту Al_2O_3 в розплаві до 12–17 % (розплави № 5, 6 та 4) відбувається ріст значень поверхневого натягу. Максимальними значеннями поверхневого натягу характеризуються розплави базальтової групи, що мають у своєму складі 5–10 % оксиду цирконію (розплави № 8 та 9) та дещо менші значення $\sigma_{т-р}$ відмічаються для андезіто-базальту (розплав № 4).

Аналогічна закономірність спостерігається і для значень адгезійного натягу (рис. 5, б). В той же час, характер залежностей значень $\sigma_{т-р}$ та A_n від температури розплаву суттєво різняться: якщо до більшості складів розплавів із збільшенням температури величина поверхневого натягу $\sigma_{т-р}$ зменшується, то адгезійний натяг A_n навіть дещо зростає, що обумовлене збільшенням крайових кутів змочування (рис. 4) та, відповідно, і значень $\cos \theta$ в залежності (1) при підвищенні температури розплаву.

При цьому, подібно до залежності для крайового кута змочування, звертає на себе увагу вкрай незначний вплив температури розплаву також і на характеристики поверхневого та адгезійного натягу для алюмосилікатного скла (розплав № 1).

Важливою характеристикою розплавів гірських порід є швидкість плавлення, яка залежить від сукупності процесів, що призводять до отримання гомогенної скломаси. Стосовно до гірських порід швидкість плавлення характеризується параметром сталої плавкості K , яка є функцією відношення масового вмісту тугоплавких оксидів до більш легкоплавких, та визначається як [2]:

$$K = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2 + FeO + Fe_2O_3}{CaO + MgO + Na_2O + K_2O} \quad (2)$$

Із зменшенням значення сталої плавкості гірська порода легше піддається плавленню, тому для виробництва волокон переважно використовують породи, які мають $K < 4,5$ [2]. Оцінка досліджуваних складів розплавів за параметром сталої плавкості (2) показує (рис. 6), що розплави базальтової групи (№ 4, 5, 8, 9, 10) (табл. 1) характеризуються найвищими значеннями K , що добре корелює із найвищими значеннями поверхневого та адгезійного натягу (рис. 5) та обумовлює використання для переробки вказаних складів гірських порід температур, що, як правило, перевищують 1450°C .

Висновки

1. Розплави алюмосилікатних нейтральних стекел, у складі яких відсутні сполуки заліза, характеризуються стабільно високим значенням крайового кута змочування та найменшими значеннями $\sigma_{\text{т-р}}$ в температурному діапазоні існування рідкої фази, тоді як наявність в складі розплаву вже близько 2,5 % оксидних фаз заліза суттєво зменшує крайовий кут змочування на

всьому температурному інтервалі досліджень, та дещо збільшує залежність кута змочування від температури.

2. Введення в склад розплавів базальтів 5–10 % ZrO_2 суттєво підвищує рівень величин кутів змочування та поверхневого і адгезійного натягу на всьому температурному діапазоні досліджень у порівнянні з аналогічними складами базальтових розплавів без оксиду цирконію.
3. Розплави базальтової групи характеризуються найвищими значеннями сталої плавкості, що добре корелює із найвищими значеннями поверхневого та адгезійного натягу та обумовлює використання для переробки вказаних складів гірських порід температур, що, як правило, перевищують 1450°C .

Дідук І.І. – науковий співробітник;

Баглюк Г.А. – заступник директора з наукової роботи, доктор технічних наук, старший науковий співробітник;

- [1] Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. Основы производства базальтовых волокон и изделий (Теплоэнергетик, М. 2002).
- [2] Т.К. Углова, Н.Н. Ходакова, С.Н. Новоселова, О.С. Татаринцева, Ползуновский вестник, (4-1), 262 (2010).
- [3] А.Г. Новицкий, М.В. Ефремов. Новые огнеупоры, (2), 43 (2007).
- [4] О.С. Татаринцева, Д.Е. Зимин, Ползуновский вестник, (2), 158 (2006).
- [5] Ю.В. Найдич. Контактные явления в металлических расплавах (Науковадумка, К. 1972).
- [6] С.И. Попель. Поверхностные явления в расплавах (Металлургия, М. 1994.).
- [7] S. Vargas, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen, Progress in Energy and Combustion Science, 27(3), 237 (2001).
- [8] А.А. Прусевич, В.А. Кутолин, Геология и геофизика. (Наука, Новосибирск) 58 (1986).
- [9] Справочник химика 21. Химия и химическая технология // <http://chem21.info>.

I.I. Diduk, G.A. Bagliuk

The Influence of the Chemical Composition and Temperature of Molten Rocks on Laws Wetting Their Platinum-Rhodium Plate Spinneret

Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, 3, Krzhyzhanovsky Str, Kyiv, Ukraine

The results of investigation of platinum-rhodium substrate wetting by the melts of ten different compositions of rocks and the values of their surface tension and adhesion in a wide temperature range. It is shown that the highest values of surface tension and adhesion observed for basalt melts, whereas neutral aluminosilicate glass melts, which do not contain iron oxide compounds are characterized by a high value of the contact angle and the lowest values of surface forces. Doping of ZrO_2 in the melt compositions significantly increases angles of wetting and surface tension and adhesion throughout the temperature range as compared with the same melts without zirconia.

Keywords: silicate melt, basalt, melting, wetting, surface tension, rock.