

文章编号 : 0254 - 5357(2008)03 - 0201 - 03

陕西略阳玄武岩连续纤维的物化性能

李建军, 刘艳春, 陈继生

(陕西科技大学机电学院, 陕西 西安 710021)

摘要 : 通过热重 - 差示扫描量热分析法和旋转法对陕西略阳玄武岩原矿的化学成分、熔化过程中析晶的上下限温度、熔化的黏度 - 温度变化等物理化学性能作了定性的分析与研究。确定出该矿区的玄武岩可以用来制备玄武岩连续纤维, 并进一步确定出略阳玄武岩样品析晶的上下限温度为 1271 ℃。同时根据样品的黏度 - 温度变化规律最终得出样品的最佳成形温度为 1320 ~ 1340 ℃。利用这些数据可为进一步研究开发和合理利用玄武岩资源提供理论依据。

关键词 : 玄武岩纤维 ; 物化性能 ; 析晶 ; 黏度 ; 温度

中图分类号 : TQ342 ; O657. 99 **文献标识码** : B

Physical and Chemical Properties of Continuous Fiber of Basalts from Shaanxi Lueyang

LI Jian-jun, LIU Yan-chun, CHEN Ji-sheng

(College of Mechanic and Electronic, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract : The physical and chemical properties of the basalts, including chemical components, the upper and lower limits of crystallization temperature in basalt melting process, viscosity-temperature variation in melting, etc. are measured qualitatively and studied by thermogravimetry-scanning differential thermal analysis and rotation methods. The results show that the upper limit of crystallization temperature and optimum formation temperature for basalts from Shaanxi Lueyang are 1271 ℃ and 1320 ~ 1340 ℃ respectively. The results from the study also show that the basalts from this area can be used to produce the basalt continuous fibers and provide the theoretical bases for further development and reasonable utilization of basalt resources.

Key words : basalt fiber ; physical and chemical properties ; crystallization ; viscosity ; temperature

玄武岩连续纤维增强的复合材料其强度、化学稳定性、电绝缘性能均优于玻璃纤维增强材料, 可在很大程度上替代玻璃纤维、碳纤维, 从而广泛用于航空航天、石油化工、建筑、汽车等领域; 同时玄武岩熔化过程中没有硼和碱金属氧化物排出, 使玄武岩连续纤维的制造过程对环境无害, 无工业垃圾, 不向大气排放有害气体。因此玄武岩连续纤维

被称为 21 世纪又一种新型的环保纤维^[1-4]。本文对陕西略阳连续玄武岩纤维的化学成分、熔化过程中析晶的上下限温度、熔化的黏度 - 温度变化等物理化学性能作了进一步的分析与研究, 目的是为玄武岩连续纤维的工业化生产提供理论依据, 同时也为新一代合成纤维材料的发展提供依据。

收稿日期 : 2007-08-13 ; 修订日期 : 2007-11-27

基金项目 : 陕西科技大学校自选项目资助(ZX06 - 19)

作者简介 : 李建军(1976 -) 陕西宝鸡人, 在职研究生, 主要从事力学教学及材料加工研究。

E-mail : lijianjun@sust.edu.cn

1 陕西略阳玄武岩连续纤维的制备

玄武岩连续纤维是用单一的玄武岩矿石为原料制备出来的。制备的陕西略阳玄武岩连续纤维的玄武岩原矿样品来源于略阳三岔子乡黄家沟村铸石矿的辉绿岩矿,它是一种黏性非晶质类中粒玄武岩。制备的工艺流程参见文献[5-8]。

2 玄武岩连续纤维的物化特性

2.1 玄武岩连续纤维的化学成分

玄武岩是否能够制备纤维完全取决于它的物理化学性质。由玄武岩原矿样品(试样 1)化学组成分析结果(表 1)可见,样品的 SiO₂、Al₂O₃ 及全铁的含量基本与国外成熟技术所采用的格鲁吉亚玄武岩接近。样品中 CaO 的含量比格鲁吉亚玄武岩低了近一半, MgO 的含量与格鲁吉亚玄武岩基本相似。碱性氧化物(Na₂O + K₂O)的含量为 5.27%,格鲁吉亚玄武岩则为 5.26%,都属于中碱矿物(中碱为碱性氧化物含量 2.5%~9.5%)。因此,以样品所在矿区进行原矿采集来作为生产玄武岩连续纤维的原料。

文献[9]指出,一般工艺要求成纤酸度系数在 3.5~5.0 为最佳。矿石酸度系数(MK)的计算公式为:

$$MK = u(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / u(\text{CaO} + \text{MgO}) \quad (1)$$

将略阳玄武岩样品的化学组分含量代入式(1),得出试样的成纤酸度系数为 4.7,适宜作为制备玄武岩连续纤维的原矿。

表 1 陕西略阳辉绿岩与格鲁吉亚玄武岩化学组成比较
Table 1 Comparison of chemical composition between the basalts from shaanxi and the basalts from Georgia

样品成分	质量分数 $w_B/\%$		样品成分	质量分数 $w_B/\%$	
	格鲁吉亚玄武岩	陕西略阳辉绿岩		格鲁吉亚玄武岩	陕西略阳辉绿岩
SiO ₂	51.65	50.81	MgO	6.10	8.00
Al ₂ O ₃	15.85	16.25	Na ₂ O	3.58	2.55
Fe ₂ O ₃	3.26	3.01	K ₂ O	1.68	2.72
FeO	6.52	7.93	TiO ₂	1.19	0.61
CaO	9.35	6.25	烧失量	0.65	2.77

2.2 析晶性能

采用差热法及热重法^[10-11]主要是为了获得原矿的最高熔化温度、最高析晶温度并推断烧失量的组成成分,为后续的拉丝实验研究获得基本的温度参数。

图 1 为玄武岩原矿样品加热至熔融的热重-差示扫描量热分析(TG-DSC)曲线。从 TG 曲线来看,主要有两个失重段,分别出现不同程度的失重,

第 1 个失重的温度范围为 570~760℃,第 2 个失重温度范围为 1240~1280℃。第 1 个失重是玄武岩原矿样品残留的碳酸盐类矿物以及后期生成的碳酸盐的分解失重(570~900℃)。第 2 个失重段为硫酸盐类矿物的分解失重($\geq 1100^\circ\text{C}$)。原矿样品的 DSC 曲线,出现了三个主要的吸热峰和一个主要的放热峰,温度分别为 729.45℃、1109.11℃、1199.09℃、1319.14℃,第 1 个吸热峰为碳酸盐分解吸热峰,这个吸热峰很陡,说明分解吸热的速度很快,第 2 个吸热峰对应 TG 曲线没有失重,在 SiO₂-Na₂O 的二元相图上 808℃ 时便会产生液相,在 950℃ 以前不会出现明显的化学变化,当温度升高时,钠的硅铝酸盐进一步熔化,950℃ 以后随着液相的增多,原矿样品进入了烧结状态。据此认为第 2 个吸热峰是钠的硅酸盐、硅铝酸盐熔融,而正是这两个熔融吸热峰标志着原矿样品中出现液相,并逐渐进入烧结状态,第 3 个吸热峰对应的 TG 曲线失重,为硫酸盐分解吸热。文献[3]指出, CaSO₄ 在 1200℃ 时加热一段时间,分解率大于 60% 以上,温度达到 1319.14℃ 时出现唯一的放热峰,对应 TG 曲线没有失重,应为原矿样品晶格解体熔融所致,温度超过 1319.14℃ 后,再无吸放热峰出现,表明原矿样品已完全熔融,温度下降为 1271.04℃ 时,出现一不明显的吸热峰,分析其为硅铝酸盐的最高析晶温度。

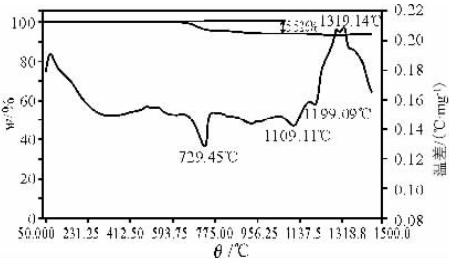


图 1 样品的 TG-DSC 曲线
Fig.1 TG-DSC curves of the sample

由玄武岩原矿样品的差热分析可得如下结论:玄武岩原矿包含碳酸盐类、硫酸盐类、钠的硅酸盐、硅铝酸盐等矿物,与化学全分析实验结果吻合,该矿物的完全熔化温度为 1320℃ 左右,最高析晶温度为 1270℃ 左右。因此,在后续的玄武岩连续纤维拉丝实验中,拉丝漏板温度控制范围应在 1270℃ 之上的 20~30℃。否则,纤维中将出现晶体析出,最终导致纤维质量下降甚至断丝。同时,由样品 DSC 曲线上出现的三个主要的吸热峰和一个主要的放热峰也可初定玄武岩原矿升温曲线。

2.3 玄武岩的黏度

玄武岩的黏度是玄武岩纤维制备过程中的关键参数,它是选择原料、确定熔制方案和拉丝工艺参数的依据。通常,黏度都是通过测量方法得到的。测量黏度的仪器为旋转式黏度计^[12]。

通过测试 略阳玄武岩与其他产地的玄武岩样品(黑龙江鸡西玄武岩、河北万全玄武岩)的黏度-温度关系如图2所示。对比发现,三种玄武岩熔体的黏度都是温度的强函数,随着温度降低,黏度升高,而且升高的速率比较快,在对应温度下,略阳玄武岩的黏度均高于其他两种玄武岩的黏度值,鸡西玄武岩和万全玄武岩的黏度较低,导致两者的纤维成形温度也较低。而略阳玄武岩的黏度较二者均高,进一步说明略阳玄武岩试样1的成形温度比较高,与前面分析的适宜成形温度(1320~1340℃)基本吻合。

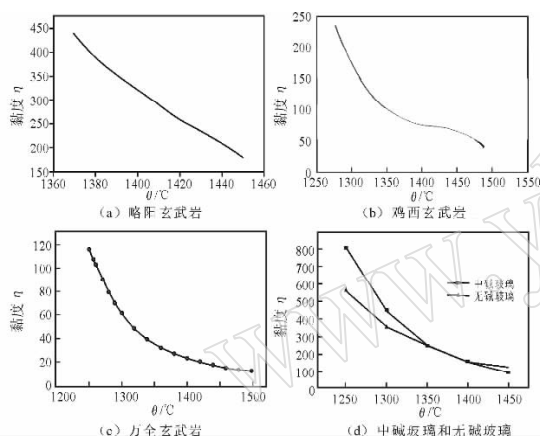


图2 略阳玄武岩与其他产地玄武岩的黏度-温度关系

Fig. 2 Relationship between viscosity and temperature for basalts from Lueyang and other sites

根据文献^[13-14]提供的资料,将略阳玄武岩与中碱玻璃和无碱玻璃的黏度进行了比较。由图2可以看出,虽然略阳玄武岩熔体的黏度比中碱玻璃和无碱玻璃的黏度值总体上高,但在某些温度范围内,略阳玄武岩与中碱玻璃的黏度值接近。因此可以用制备中碱玻璃的方法及设备来制备玄武岩连续纤维。

3 结语

玄武岩是以二氧化硅为主的天然火山岩。利用纯玄武岩或添加配料的玄武岩混合料经过熔化、拉丝等工艺过程可制备玄武岩纤维。玄武岩纤维在耐

高温、耐酸碱、耐腐蚀、热稳定性和绝热隔音性能等方面等同或优于玻璃纤维。它可作为保温材料、声绝缘材料、过滤材料、复合材料增强剂和特种纸的原料。在国外,玄武岩已用于岩棉、超细纤维和连续纤维的工业生产^[15]。我国玄武岩资源十分丰富,但在研究利用玄武岩资源和玄武岩连续纤维的工业生产方面与欧美生产厂家存在着巨大的差距。本文对陕西略阳玄武岩连续纤维物化性能测试的数据可为研究开发和合理利用玄武岩资源提供理论依据。

4 参考文献

- [1] 齐风杰,李锦文,李传校,等.连续玄武岩纤维研究综述[J].高科技纤维与应用,2006,21(2):43-46.
- [2] 沈晓梅,刘华武,刘长雷.玄武岩纤维的发展及其应用[J].山东纺织科技,2007,48(3):48-51.
- [3] 赵勐,李青山,谢磊,等.玄武岩连续纤维的特性与应用[J].中国非金属矿工业导刊,2007(4):11-13.
- [4] 谢尔盖.玄武岩纤维的特性及其在中国的应用前景[J].玻璃纤维,2005(5):44-48.
- [5] 李建军,党新安.玄武岩连续纤维的制备[J].合成纤维工业,2007,30(2):35-37.
- [6] 霍冀川,雷永林,王海滨,等.玄武岩纤维的制备及其复合材料的研究进展[J].材料导报,2006,20(S1):382-385.
- [7] 雷静,党新安,张浩,等.玄武岩纤维拉丝中样品的分析及析晶温度的研究[J].陕西科技大学学报:自然科学版,2007,25(2):63-66.
- [8] 曹海琳,郎海军,孟松鹤.连续玄武岩纤维结构与性能试验研究[J].高科技纤维与应用,2007,32(5):8-13.
- [9] 周晓东,冯俊岭,苏桂芬.鸡西市小湾沟拉丝用玄武岩矿床地质特征及开发利用远景[J].中国非金属矿工业导刊,2003(3):44-45.
- [10] 张浩.玄武岩连续纤维成型工艺的研究[D].西安:陕西科技大学,2006:10-20.
- [11] 张明海,杨刚宾,张战营.差热分析在硅酸盐工业中的应用[J].玻璃与搪瓷,1998,26(4):38-42.
- [12] 高桂丽,李大勇,石德全.液体黏度测定方法及装置研究现状与发展趋势简述[J].化工自动化及仪表,2006,33(2):65-70.
- [13] 梁磊,梁玉舫,李谨.玄武岩纤维物化性能的研究[J].玻璃纤维,2006(1):15-19.
- [14] 闫全英,胡琳娜,尚德库,等.玄武岩熔体高温黏度和析晶性能研究[J].玻璃与搪瓷,2001,29(6):21-25.
- [15] 石钱华.国外连续玄武岩纤维的发展及其应用[J].玻璃纤维,2003(4):27-31.