



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 53271

(13) A

(51) 7 C03C25/40

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КРЕМНІЄВМІСНОГО ВОЛОКНА

1

2

(21) 2002043163

(22) 17 04 2002

(24) 15 01 2003

(46) 15 01 2003, Бюл. № 1, 2003 р.

(72) Бойко Георгій Петрович, Горбачов Григорій Федорович, Сергєєв Володимир Петрович, Бочарова Ірина Миколаївна, Божко Василь Іванович, Бойко Лариса Георгіївна

(73) НАУКОВО-ДОСЛІДНА ЛАБОРАТОРІЯ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН ІНСТИТУТУ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) 1 Спосіб одержання кремнієвмісного волокна шляхом формування волокна з розплаву прських порід у потоці енергоносія і високоактивного аерованого потоку модифікатора, що включає водний розчин фосфорної кислоти, який відрізняється тим, що одночасно з водним розчином фосфорної кислоти додатково вводять карбід кремнію до фосфорної кислоти при співвідношенні 1,2 1,5 при температурі від 533К до 573К

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що фосфорну кислоту беруть концентрацією 65-87 % мас

Винахід належить до галузі промисловості будівельних матеріалів і може бути застосований для одержання армуючих матеріалів таких як армокаркаси, рогожки, джгути і т.д., які використовуються замість арматурної сталі у виробництві бетонів, зокрема, вогнетривких бетонів, шляхом витягування волокон із розплавів прських порід, наприклад каоолнів, під дією струмінного енергоносія, що містить модифікатор. Є відомим спосіб одержання кремніємісного волокна шляхом формування волокна із розплаву прських порід у потоці енергоносія і високоактивного аерованого водного розчину поверхнево-активної речовини (а с СРСР № 1715606, В 28 В 1/52, С04 В 38/00, 1992). Спосіб не дозволяє одержувати армокаркас, рогожку й інші волокнисті армуючі матеріали, що знижує ефективність наступного використання волокна як армуючого матеріалу.

Найближчим до запропонованого способу технічним рішенням є спосіб одержання кремніємісного волокна шляхом формування волокна із розплаву прських порід у потоці енергоносія і високоактивного аерованого водного розчину поверхнево-активної речовини з використанням  $\epsilon$ -капролактаму 100%-вої концентрації і водного розчину фосфорної кислоти концентрацією 20 - 60% мас при температурі (423 - 523)К (патент РФ № 2036176, C03C 25/02, 1995). За даним способом можна одержувати армокаркас, рогожку та інші армуючі матеріали, проте такі матеріали не є вогнестійкими, через те що вигоряє  $\epsilon$ -капролактаму

і армуючий матеріал розпадається і, внаслідок цього їх не можна використовувати для армування бетонів, особливо вогнетривких бетонів. В основу винаходу поставлено задачу розширення технологічних можливостей способу одержання кремніємісного волокна, підвищення термостійкості армуючих матеріалів і забезпечення їх міцності.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання кремніємісного волокна шляхом формування волокна із розплаву прських порід у потоці енергоносія і високоактивного аерованого потоку модифікатора, який включає водний розчин фосфорної кислоти, відповідно до винаходу одночасно з водним розчином фосфорної кислоти додатково вводять карбід кремнію до фосфорної кислоти при співвідношенні 1,2 1,5 при температурі від 333К до 573К. При цьому фосфорну кислоту беруть концентрацією 65 - 67% мас.

Уведення в аерований потік додатково карбиду кремнію дозволяє створити на поверхні кремніємісного волокна при його формуванні активний шар, по якому в подальшому відбувається склеювання волокон в єдиний просторовий ансамбль з високою термостійкістю.

Карбід кремнію при температурах у межах від 533К до 573К розчиняється у фосфорній кислоті, завдяки цьому з'являється нова властивість - змочування поверхні волокон. Одержаний, таким чином, на поверхні адгезив сприяє при формуванні армокаркасу скріпленню волокон у міцний ансамбль з високою термостійкістю. Завдяки цим

(13) A

(11) 53271

(19) UA

новим властивостям з'являється можливість використовувати армуючі матеріали у виробництві вогнетривких бетонів

Якщо виконувати модифікацію волокон у більш низькому температурному інтервалі, наприклад при (423 - 523)K, то карбід кремнію є розчинений у меншій мірі і вищевказані властивості армуючого матеріалу не досягаються. При збільшенні температури, наприклад, до (583 - 623)K відбувається склеювання волокон на їх більшій площі, що не дозволяє одержувати просторовий ансамбль, що надалі не забезпечує достатню кількість адгезійних і когезійних контактів на межі волокно - в'язуча матриця. При співвідношенні менше 1,2 1 карбиду кремнію до фосфорної кислоти концентрацією 65 - 67%мас, склеювання волокон відбувається не в повній мірі через дефіцит SiC, а при співвідношенні указанного більше 1 5 1 ефект також не досягається, із-за збіднення на поверхні карбиду кремнію розплавленого шару. Внаслідок вищевказаних причин у просторовому ансамблі створюється недостатня кількість адгезійно-когезійних контактів, що знижує міцність армуючих матеріалів

Уведення карбиду кремнію додатково до фосфорної кислоти підвищує вогнестійкість виробів, що робить доцільним використовувати високовогнетривкі волокна, наприклад муллітові кремнеземисті волокна, що також розширює технологічні можливості способу. Фосфорну кислоту беруть концентрацією 65 - 67%мас для забезпечення доброї змочуваності нею поверхні волокон і карбиду кремнію. При перевищенні концентрації  $H_3PO_4$  більше 67%мас змочуваність погіршується й армокаркас не утворюється, при концентрації  $H_3PO_4$  менше 65мас % з'являється необхідність збільшення кількості кислоти, яка уводиться у зону модифікування, а це викликає надмірне паротворення у модифікуючій камері, що погіршує роботу вузла витягування струменів розплаву через переохолодження фільтрального живильника. Приклади реалізації способу

Приклад 1 У плавильну ванну під завантажування каоліну. Температуру у печі підтримують у межах від (1823 - 1873)K і у фідері - до (1738 - 1873)K. Використовують 13-фільтрний дворядний жаростійкий живильник з діаметром фільтр 4,5 - 4,7мм. Струм, який подають на живильник, доводять до 32 - 35А. Струмені розплаву витягують у волокна за допомогою щільних дуттєвих головок. Головки обладнані патрубками (двома для кожної головки)

подачі фосфорної кислоти і карбиду кремнію. Дуттєві головки розташовують симетрично відносно одна одної під фільтрним живильником на деякій відстані одна від одної таким чином, щоб забезпечити стабільний виробток струменів розплаву. Дуттєві головки розміщують у теплоізолюючій камері, де підтримують температуру за рахунок тепла фільтрного живильника у межах від 533K до 573K. Такий температурний фон забезпечують і у полімеризаційній камері, де виріб (армокаркас) остаточно затвердіває. Тривалість термообробки у камері визначають виходячи із необхідного ступеня затвердіння виробу.

Фосфорну кислоту уводять у вигляді її водного розчину концентрацією 65 - 67%мас і карбід кремнію - під тиском 0,1 - 0,15МПа, карбід кремнію уводять у кількості, що перевищує за масою фосфорну кислоту в 1,4 у вигляді порошку із середнім розміром часток 30 - 50мкм. Витрата  $H_3PO_4$  складає 21 - 23г у перерахунок на суху речовину на 1кг волокна, а SiC - 29 - 32г.

Приклад 2 Здійснюють як і приклад 1, проте карбід кремнію уводять до фосфорної кислоти при співвідношенні 1 2 1.

Приклад 3 Здійснюють як і приклад 1, проте карбід кремнію до фосфорної кислоти уводять при співвідношенні 1 5 1.

Приклад 4 Здійснюють як і приклад 1, проте карбід кремнію уводять до фосфорної кислоти при співвідношенні 1 1.

Приклад 5 Здійснюють як і приклад 1, карбід кремнію уводять до фосфорної кислоти при співвідношенні 1 7 1.

Приклад 6 Здійснюють як і приклад 1, однак температуру в зоні модифікування витримують у межах від 423K до 523K.

Приклад 7 Так само як і приклад 1, температуру в зоні модифікування витримують у межах від 583K до 623K.

Модифіковані мулліт-кремнеземисті волокна, одержані із каоліну, діаметром 220 - 240мкм укладають на приймально-формуючий конвеєр, зусилля притискуючих роликів складає близько 0,02Мпа, швидкість конвеєра - 0,2 - 0,22м/хв. Одержаний армокаркас, товщиною  $6 \times 10^{-3}$ м дозатверджують у конвеєрному сушили неперервної дії при температурі (533 - 573)K. Тривалість термообробки складає 10 - 12 хв.

Результати випробувань подані у таблиці

Таблиця

Приклад	Модифікатор	Співвідношення SiC до $H_3PO_4$ (за масою)	Температура у зоні модифікування, K	Розривне навантаження смужки армокаркасу (шириною 50мм у вологому стані), кг	Термостійкість (теплозміни - 800 - 293)K
1	2	3	4	5	6
1	SiC + $H_3PO_4$	1,4 1	533 - 573	5,2	58
2	те ж	1,2 1	533 - 573	5,6	46
3	те ж	1,5 1	533 - 573	5,1	55
4	те ж	1 1	533 - 573	5,0	44
5	те ж	1,7 1	533 - 573	4,7	33

Приклад	Модифікатор	Співвідношення SiC до $H_3PO_4$ (за масою)	Температура у зоні модифіку- вання, К	Розривне наванта- ження смужки армо- каркасу (шириною 50мм у вологому стані), кг	Термостійкість (теплозміни – 800 - 293)К
6	те ж	1,4 1	423 - 523	4,5	37
7	те ж	1,4 1	583 - 623	5,4	57
Прототип	Водний р-н Na - солі лігносульфонових к-т - 14% за масою, ε-капролактан - 100% за масою, водний р-н $H_3PO_4$ - 60% за масою	-	423 - 523	4,9	2 - 3
	також	-	533 - 573	1,2	Зруйнувався

Як видно із таблиці додаткове уведення карбіду кремнію до фосфорної кислоти при співвідношенні 1,2 1,5 до фосфорної кислоти при температурі (533 - 573)К забезпечує підвищення міцності і термостійкості армуючих матеріалів при розширенні технологічних можливостей способу

При співвідношенні менше 1,2 1 карбіду кремнію до фосфорної кислоти розривне навантаження зменшується, термостійкість погіршується, при

співвідношенні більше 1,5 1 карбіду кремнію до фосфорної кислоти ці показники також погіршуються

Використання способу одержання кремніймісткого волокна дозволяє одержати армуючі матеріали у виробництві бетонів, особливо вогнетривких бетонів, розширити технологічні можливості способу, підвищити термостійкість армуючих матеріалів і забезпечити їх міцність