

УДК 666.193., 666.199.

Ю.М.Чувашов, І.І.Дідук, О.М. Ященко, Г.Ф.Горбачов

Інститут проблем матеріалознавства НАН України

СКЛО ТА ВОЛОКНА НА ОСНОВІ БАЗАЛЬТОПОДІБНОЇ СИРОВИНИ ТА ІЛЬМЕНІТУ

В статті приведені результати отримання стекол та волокон на основі базальтоподібної сировини та ільменіту. Показано, що збільшення вмісту TiO_2 в складі стекол супроводжується збільшенням густини та хімічної стійкості.

Вступ

В основу технологій отримання базальтових волокон покладена ідеологія застосування гірських порід вулканічного походження як однокомпонентної екологічно чистої сировини, де технологічні параметри виробництва волокон визначаються з урахуванням вже існуючого хімічного і мінералогічного складів вихідної сировини.

Характеристики волокон (в тому числі і базальтових) визначаються властивостями скла, з якого вони виготовлені. Хімічна стійкість стекол залежить від його складу, більш хімічно стійкими із силікатних стекол є стекла з найменшим вмістом лужних окислів. При заміщенні Na_2O на двох-, трьох-, та чотирьохвалентні окисли хімічна стійкість стекол та відповідно волокон збільшується.

Для волокон характерна більш високорозвинена поверхня порівняно з масивним склом та більш інтенсивне руйнування. Окрім того поверхневий шар промислових волокон завжди має дефекти структури: тріщини, мікрodefekти, подряпини та ін. [1-4].

Об'єкти та методи досліджень

Об'єктами досліджень для визначення впливу складу сировини на густину скла (еркльозу) та волокон вибрані базальтоподібні гірські породи та ільменіт (таблиця 1), з яких в лабораторних умовах одержані волокна діаметром 9-15 та 90-180 мкм.

Таблиця 1

Хімічний склад сировини для виробництва скла та волокон

Сиро-вина	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3 + FeO$	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	П.п.п.	Σ
Базальт	48,87	2,75	14,97	14,86	8,59	7,13	0,75	1,50	2,00	99,62
Базальт	48,50	1,17	14,88	13,35	10,4	7,51	0,79	1,60	1,60	100,2

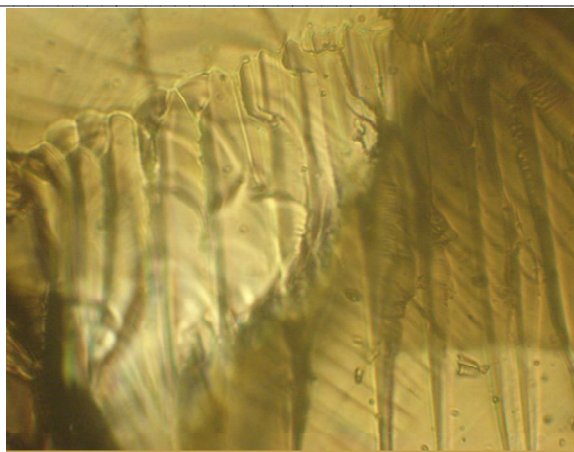
Ільменіт (Вміст TiO_2 – 52 %).

Раніше проведеними дослідженнями показано, що густина базальтових волокон практично не залежить від діаметру [5-9]. В даній роботі приведені дані волокон діаметром 90-180 мкм, т. я. виміри густини волокон діаметром 9-15 мкм методично досить складні і потребують спеціального високоточного обладнання. Густина волокон розраховувалась виходячи з результатів зважування фіксованих відрізків волокон за допомогою торсіонних ваг ВТ-30 та вимірювання діаметру волокон на мікроскопі МБІ-6.

Класичні стекла з гірських порід отримували швидким охолодженням розплавів таким чином, щоб виключити кристалізацію. Мікроструктуру масивного скла та волокон вивчали методом мікроскопії.

Основна частина

Стекла (еркльоз) отримували швидким охолодженням розплавів базальтів виготовлених в лабораторних електричних печах прямого нагріву при температурі 1450-1500 °С з витримкою при даній температурі 5 год.(Рис.1).



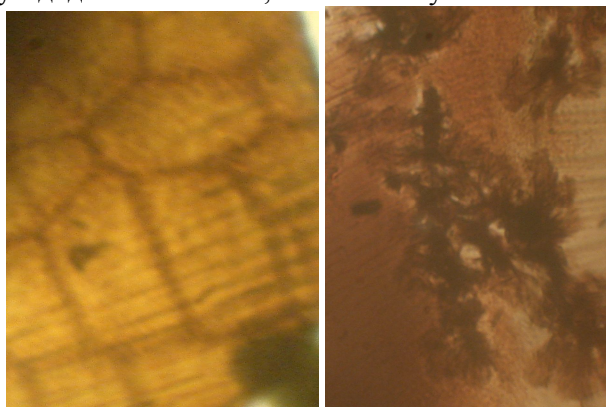
а)

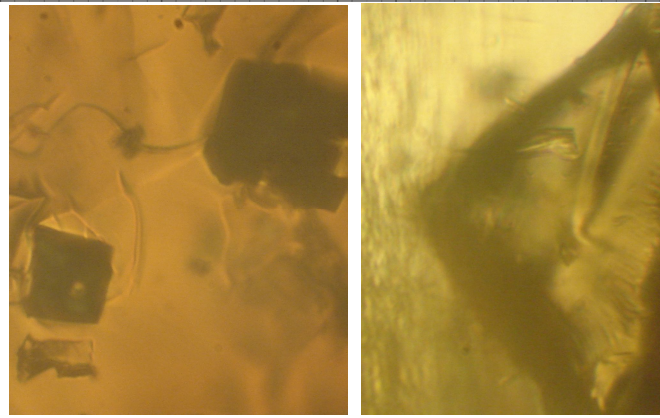


б)

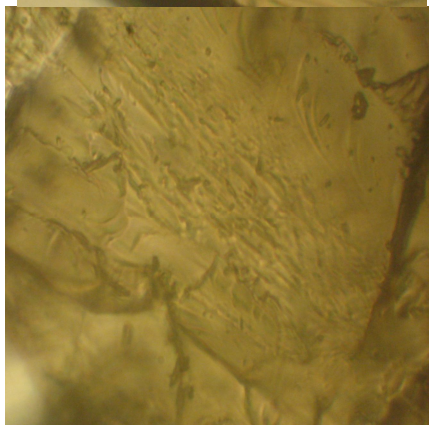
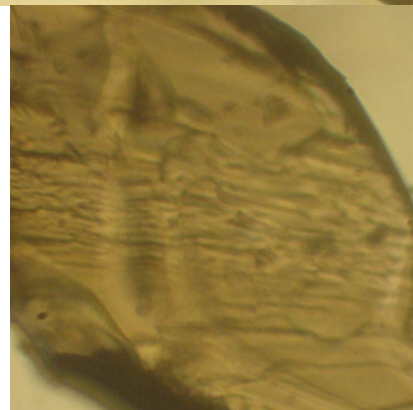
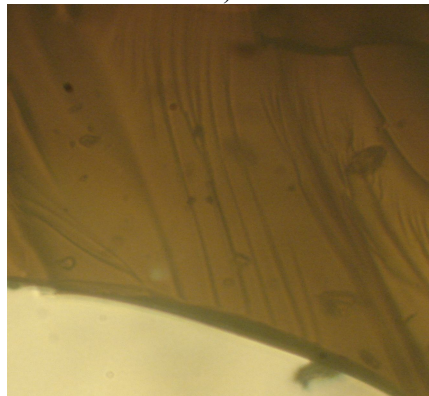
Рисунок 1 – Скло з розплавів гірських порід базальтоподібного складу
а) – прозоре скло; б) – волокно діаметром 70-90 мкм

На рис. 2, 3 показані синтезовані стекла та волокна на основі гірських порід базальтоподібного складу з додаванням 5 та 3,2 % ільменіту.





а)



б)

Рисунок 2 – Скло з розплавів гірських порід базальтоподібного складу та ільменіту
а) 95 % базальт + 5 % ільменіту;
б) 96,8 % базальт + 3,2 % ільменіту

Дослідження можливості застосування двоокису титану в скловиробництві як складової частини склоутворюючих окислів показали, що поведінка його в стеклах визначається як
©Ю.М.Чувашов, І.І.Дідук, О.М. Яценко, Г.Ф.Горбачов

індивідуальною природою самого окислу так і співвідношенням його з іншими компонентами: збільшення вмісту TiO_2 в стеклах супроводжується збільшенням їх густини (таблиця 2) та хімічної стійкості.



Рисунок 3 .

Волокна із скла гірських порід базальтоподібного складу та ільменіту

Таблиця 2 .

Діаметр та густина отриманих волокон

Склад сировини	Скло (еркльоз)	Волокна	
		Діаметр, d_b мкм	Густина, ρ_b 10^3 кг/м^3
Базальт	2,8-2,91	9	2,75
		15	2,75
		90	2,77
		120-140	2,76-2,78
		150-180	2,76-2,78
Базальт та ільменіт	2,9-3,02	9	2,79
		16	2,79-2,81
		95	2,8-2,85

Стекла на основі базальтоподібної сировини та 5 % ільменіту мають неоднорідну структуру (Рис.2а), в структурі наявні кристалічні включення. В той же час при додаванні ільменіту в кількості 3,2 % стекла мають більш однорідну структуру (Рис.2б).

Автори [13] звертають увагу на безпосередній вплив катіонів R^+ або R^{2+} на парціальні властивості двоокису титану в стеклах, що свідчить про їх безпосереднє сусідство з координаційною сферою титану. Цим пояснюється висока розчинність двоокису титану в силікатних розплавах, які містять досить велику кількість R_2O та RO , тоді як розчинність TiO_2 в розплаві кремнезему доволі обмежена. В присутності кремнезему в системах утворюються не титанати, а титаносилікати натрію та кальцію: $Na_2 TiSi_4O_{11}$, $Na_2 TiSiO_5$, $Ca TiSiO_5$. TiO_2 легко розчиняється в розплавах $R_2O - SiO_2$ та $RO - SiO_2$, стає малорозчинним в присутності значної кількості Al_2O_3 . Це явище пояснюють таким чином: катіони R^+ та R^{2+} , будучи

асоційовані з алюмокремнікисневими аніонами, не приймають суттєвої участі в реакціях, необхідних для розчинення TiO_2 в розплаві, внаслідок чого двоокис титану відторгається в іншу фазу – рідку чи кристалічну [13].

На рис. 4 представлені показники хімічної стійкості стекел різного складу.

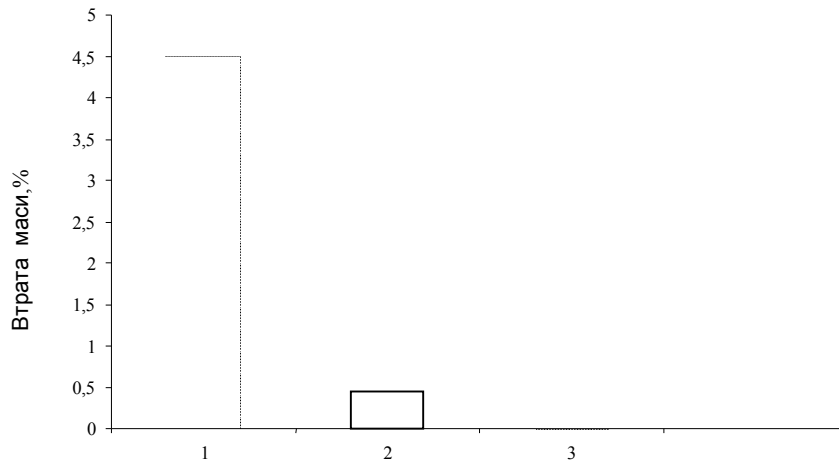


Рисунок 4 – Вплив агресивного середовища на показники хімічної стійкості волокон різного складу 1- скловолокно (Е- склад); 2 - базальтові волокна; 3- базальто-ільменітові волокна

Збільшення показників хімічної стійкості стекел та волокон завдяки вмісту TiO_2 зумовлює можливість розширення бази застосування волокон з силікатних в композиційних матеріалах різного призначення. Для вирішення цієї задачі можливе використання нових видів різноманітної за походженням сировини, в тому числі відходів збагачення гірничо-видобувної промисловості (нд, апатит-ільменітових руд), що дозволить знизити собівартість готових виробів та й сприятиме покращення екологічного стану.

Висновки

В результаті досліджень отримані стекла та волокна на основі базальтоподібної сировини та ільменіту, в яких збільшення вмісту TiO_2 супроводжується збільшенням густини та хімічної стійкості.

Вказані стекла та волокна дозволять отримувати нові види композиційних матеріалів.

1. Асланова М.С., Колесов Ю. И., Хазанов В. Е., Ходоковский М. Д., Шейко В. Е. Стекланные волокна - М.: Химия, 1979.
2. Китайгородский И.И., Качалов Н.Н., Варчин В.В. и др. Технология стекла – М.: Стройиздат, 1961.
3. Асланова М. С. – В кн: Стеклообразное состояние. – М.-Л.: Наука, 1971.
4. Д.Д. Джигирис, М.Ф.Махова, Основы производства базальтовых волокон и изделий. – М., 2002.- С.49-53.
5. Справочник физических констант горных пород Под редакцией С.Кларка - ил. Наука о Земле т. 21. Мир. И. 1969.
6. Гірничий енциклопедичний словник т. 2 За редакцією В. С.Білецького – Донецьк: Східний видавничий дім, 2002.
7. Беликов Б. П. Упругие константы породообразующих минералов и влияние их на упругость горных пород. Физико-механические свойства горных пород. - М., 1964.
8. Дориман Н. Б., Магид М. Ш. Зависимость скорости упругих волн и плотности горных пород от кристаллических особенностей минералов. – Ж. Геология и геофизика, № 4, 1969.
9. Беликов Б. П., Александров К. С., Рыжова Т. В. Упругие свойства породообразующих минералов и горных пород. - М., 1970.
10. Зак А. Ф., Манько Ю. П. - ЖТФ, т. 24, № 11, 1954.- С. 1983.
11. Bateson S. - J. Appl. Phys., 1958, v.29, № 1, P. 13.
12. Otto W. -J. Am. Ceram. Soc., 1955, v.38, № 3, P. 122.