

УДК 666.193..2; 666.195

Дідук І.І., Яценко О.М., Чувашов Ю.М.*Інститут проблем матеріалознавства НАН України;
ДП НТЦ «Базальтоволоконні матеріали» ІПМ НАН України***ВОЛОКНА З ГІРСЬКИХ ПОРІД БАЗАЛЬТОПОДІБНОГО СКЛАДУ З
ТОНКОПЛІВКОВИМИ ПОКРИТТЯМИ НА ОСНОВІ ДВООКСИДІВ ЦИРКОНІЮ***Отримано базальтові волокна із тонкоплівковим покриттям на основі двооксидів цирконію. Оптимальна температура нанесення оксидного покриття на волокна становить 500 °С.**Ключові слова: базальтові волокна, тонкоплівкові покриття, двооксид цирконію.***Дидук И.И., Яценко О.М., Чувашов Ю.Н.****ВОЛОКНА ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД БАЗАЛЬТОПОДОБНОГО СОСТАВА С
ТОНКОПЛЕНОЧНЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ***Получены базальтовые волокна с тонкопленочным покрытием на основе диоксида циркония. Оптимальная температура нанесения оксидного покрытия 500 °С.**Ключевые слова: базальтовые волокна, тонкопленочные покрытия, диоксид циркония.***Diduk I.I., Yashchenko O. M., Chuvashov Yu.N.****FIBERS FROM ROCKS OF BASALT-SIMPLE STRUCTURE WITH A THIN-FILM
COVERING ON THE BASIS OF ZIRCONIUM DIOXIDE***Basalt fibers with a thin-film covering on the basis of zirconium dioxide are received. Optimum temperature of drawing an oxidic covering of 500 °C.**Keywords: basalt fibers, thin-film coverings, zirconium dioxide.*

Дослідження в області отримання нових складів тонких плівок, вивчення їх структури та властивостей, розширення галузей їх застосування показують їх значну роль в сучасній техніці та будівельній індустрії [1-2]. Широке застосування знаходять оксиди четвертої групи в тонкоплівковому стані, особливо тонкі плівки на основі двооксиду цирконію, які хімічно стабільні в агресивних середовищах та мають високу механічну міцність і підвищену термічну стійкість [3-4].

Волокна з гірських порід базальтоподібного складу піддаються корозії у доволі сильному лужному середовищі при твердінні в цементному камені [5-7]. Найбільш доцільним підвищенням лугостійкості волокна є нанесення на його поверхню захисного покриття-протектору, що запобігає або обмежує контакт волокна з агресивним середовищем матриці.

В роботі тонкі плівки оксидів цирконію (оксихлориду цирконію) синтезували із плівкоутворюючих розчинів (ПУР) золь-гель методом та контактного евтектичного плавлення речовин [8-10]. Розчини готували на основі дистильованої води, етилового спирту.

Добру плівкоутворюючу здатність на різних підложках мають спиртово-водні золі оксохлориду цирконію [11-12]. Всі базальтові волокна у вихідному стані мали скловидну структуру. В ІК-спектрах містилися полоси поглинання 1040 cm^{-1} , що відповідає зв'язку $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ [13].

Поверхня скла в звичайних умовах вкрита гідроксильними групами (на 1 mm^2 поверхні скла знаходиться біля восьми груп OH [14-16]).

Поверхня волокон з гірських порід доволі неоднорідна: наряду з OH -групами та молекулами H_2O на ній знаходяться також оксиди вуглецю [17]. Ця неоднорідність збільшується ймовірно наявністю в структурі поверхні волокон перехідних пор радіусом більшим за 10 нм.

Волокна з гірських порід базальтоподібного складу – це не що інше, як склоподібний базальт, що при відповідних температурах може бути частково закристалізований.

Мікроскопічні дослідження волокон з гірських порід показують, що поверхня їх відносно гладка, але з дефектами та жорсткуватостями, мають в поверхневому шарі субмікротріщини. Глибина мікротріщин також різна. Глибина і регулярність поверхневих дефектів, в т.ч. і мікротріщин залежать від способу отримання, діаметру сформованого волокна і швидкості формування.

Як видно з рисунків 3-7, волокна з гірських порід незалежно від діаметру мають кластерну (нерівну, негладку) структуру поверхні, що збільшує їх питому поверхню і сорбційну ємність [18].

При нанесенні плівкоутворюючого покриття на підложку з базальтового волокна відбувається осадження аморфних частинок цирконій-золу шляхом електростатичного притягання комплексних катіонів цирконію до негативно зарядженої поверхні волокна.

Нанесення захисних покриттів на базальтове волокно включає стадію нагріву та термообробки, що значно впливає на характеристики волокон. Вплив термообробки на властивості базальтових волокон описаний в ряді робіт і вивчався нами раніше [19-26].

Сушку та термообробку проводили східчасто з інтервалом (15-30) хв. Утворення плівок та проникнення двооксиду цирконію проводили за допомогою мікрозондового аналізу, зробленого на мікроскопі РЭММА-102-02.

Результати мікрозондового аналізу, зробленого на мікроскопі РЭММА – 102 – 02 показані в табл 1.

Результати мікрозондового аналізу проводили на поверхні зразка та на глибині 5 мкм, так як на глибині більше 5 мкм змін складу не спостерігалось. Для аналізу розміру часток двооксиду цирконію використовують мокру диспергацію в дистильованій воді. Зважаючи на те, що для тонкодисперсних порошоків двооксиду цирконію та концентрату цирконію характерна агломерація, в розчин додають поверхнево-активні речовини. Розмір часток української сировини двооксиду цирконію (5-50) нм, питома поверхня (50-200) м²/г. Питома поверхня базальтових волокон використаних як підложка (4,5-9) м²/г, діаметр (25-50) мкм.

Таблиця 1.

Результати мікрозондового аналізу синтезованих тонкоплівкових покриттів

№ зразка	Режими отримання	Зміна складу покриття (С ZrO ₂ , %)	
		На поверхні зразка (глибина 0,5 мкм)	На глибині 5 мкм
1	Вихідне волокно	0	0
2	Температура 200 °С	3,91	0
3	Температура 500 °С (на основі етилового спирту)	3,60	1,17
4	Температура 500 °С (на основі дистильованої води)	2,43	0,81
5	Температура 750 °С (на основі етилового спирту)	3,78	1,33
6	Температура 750 °С (на основі дистильованої води)	2,52	0,88
7	Промивка 5% розчином Na ₂ CO ₃ зразка №3	1,76	0,85
8	Промивка 5% розчином Na ₂ CO ₃ зразка №4	2,07	1,08

Мікрофотографії зразків базальтових волокон вихідного та із синтезованими тонкоплівковими покриттями показані на рис. 1-6. Мікрофотографії (рис. 6) свідчать про доволі рівномірне нанесення тонкоплівкового покриття на поверхню волокон та збереження його після перебування в агресивному середовищі (рис. 9а).

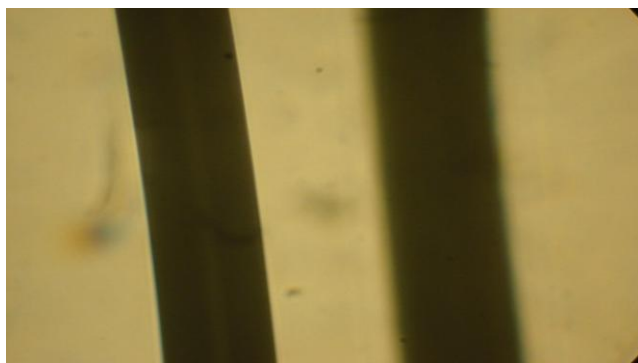


Рис. 1 – Знімок зразка 1 Морфологія вихідного волокна

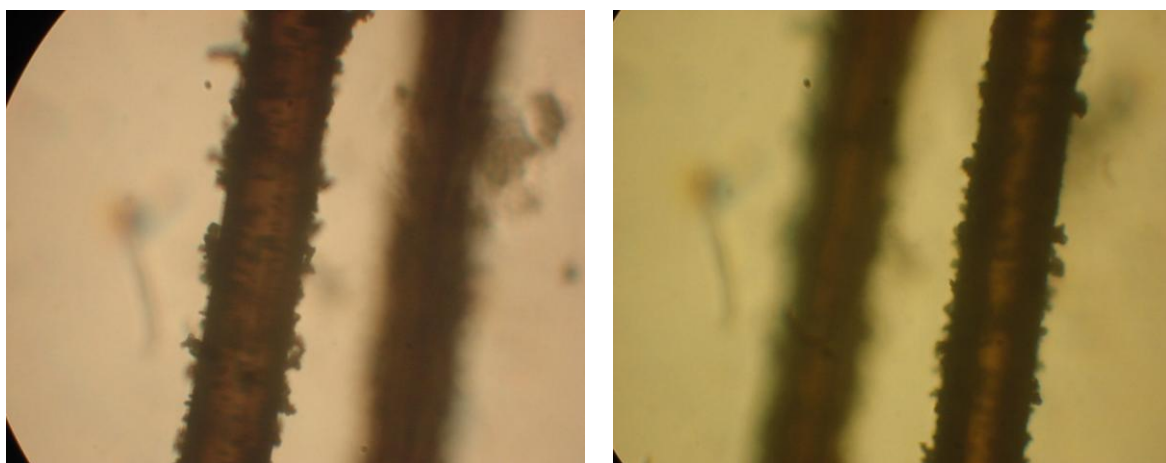
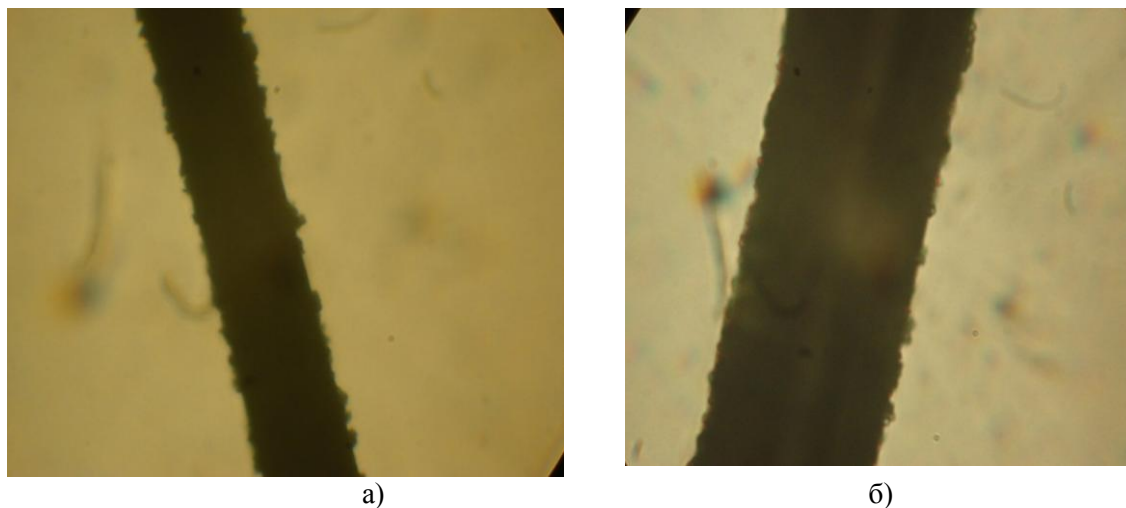


Рис. 2 – Знімок зразка 2 Морфологія покриттів з двооксиду цирконію на волокні



*Рис. 3 – Знімок зразка 3, 4 Морфологія покриттів з двооксиду цирконію на волокні
а) на основі етилового спирту;
б) на основі дистильованої води*

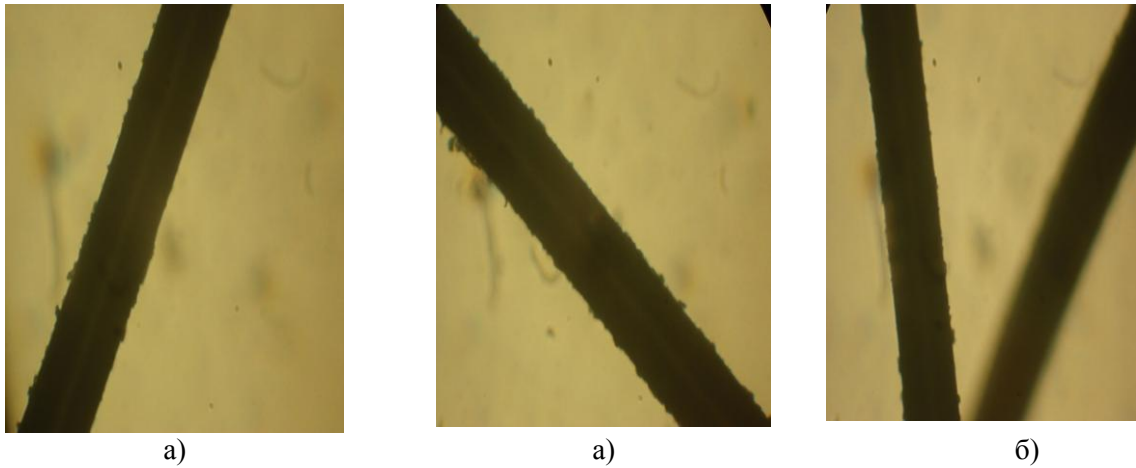


Рис. 4 – Знімок зразка 5, 6 Морфологія покриттів з двооксиду цирконію на волокні
а) на основі етилового спирту;
б) на основі дистильованої води

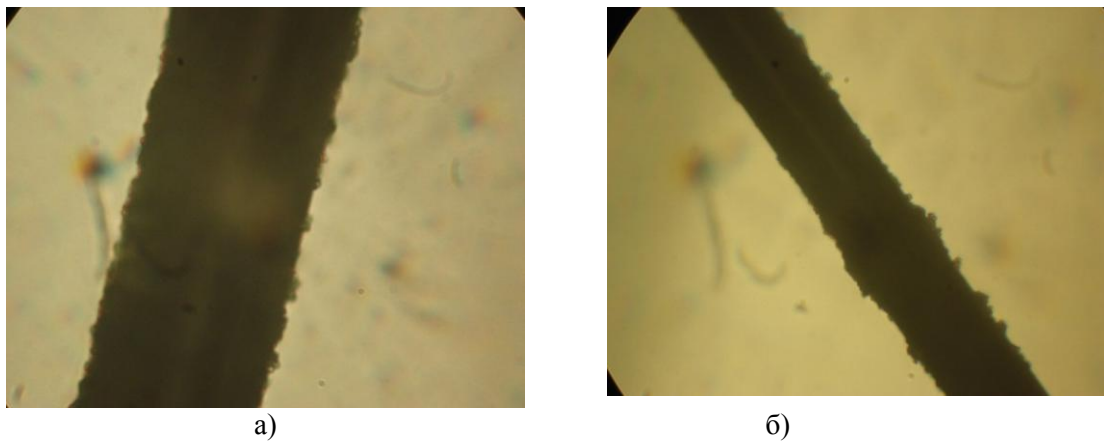


Рис. 5 – Знімок зразка 7, 8 Морфологія покриттів із двооксиду цирконію на волокні
а) на основі етилового спирту;
б) на основі дистильованої води

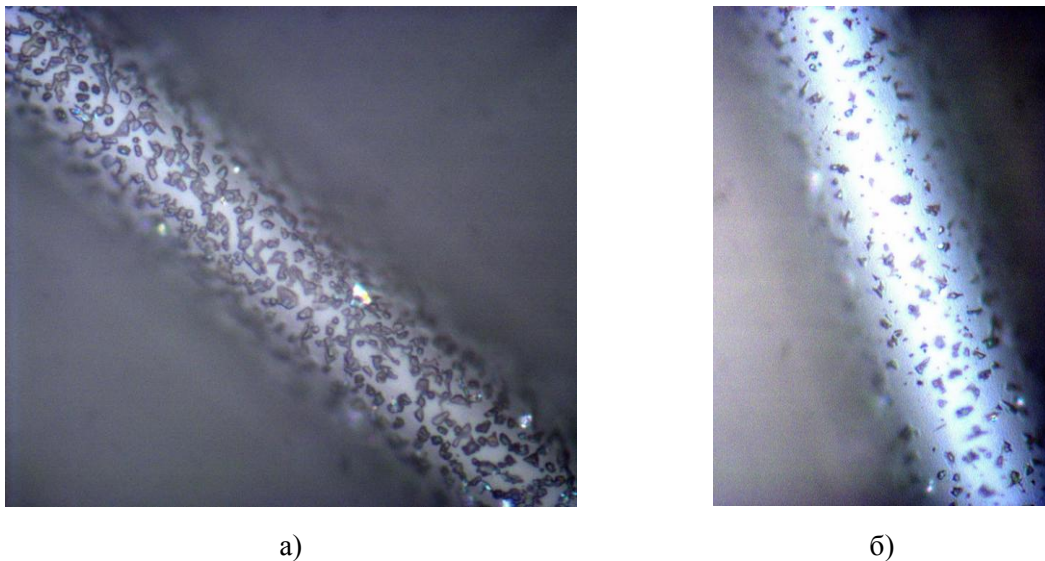


Рис.6 – Зразки базальтових волокон з синтезованими тонко плівковими покриттями
на основі розчинів концентрату цирконію в етиловому спирті зразка 3 (а) та після
перебування в агресивному середовищі (б)

Як витікає з таблиці 1 концентрація ZrO_2 на поверхні зразка на глибині 0,5 мкм набагато вища ніж на глибині 5 мкм при всіх температурах обробки волокон з покриттями. Після промивки волокон 5% розчином Na_2CO_3 покриття на поверхні волокон залишається.

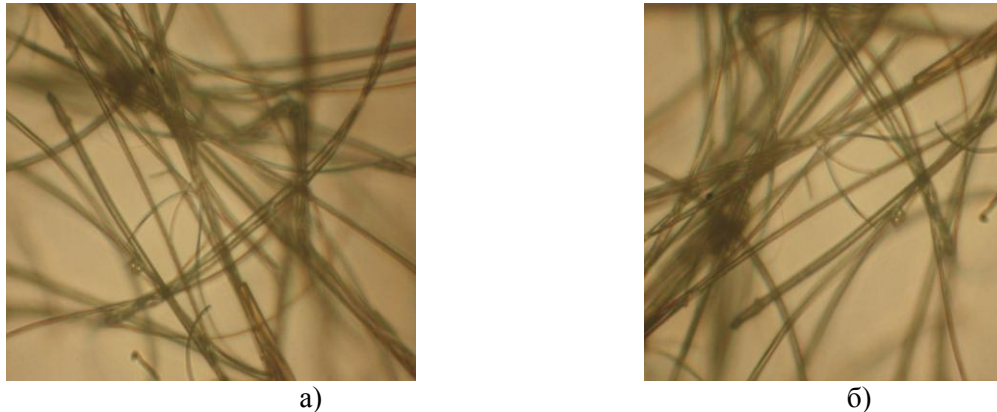


Рис. 7 – Морфологія базальтових волокон після виготовлення (а) та після термообробки при температурі 500 °С (б)

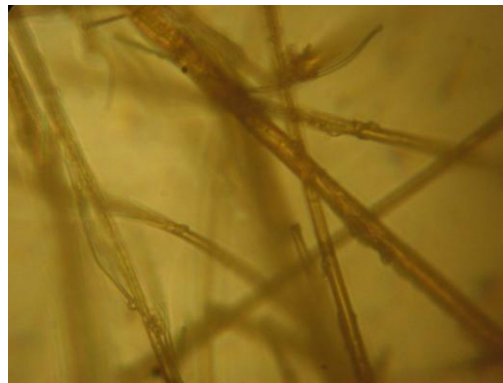


Рис. 8 – Морфологія базальтових волокон після термообробки при температурі (700-900) °С

Термообробка волокна на повітрі при температурі 500 °С не призводить до суттєвих змін морфології (рисунок 7). Нагрівання волокна на повітрі при більш високих температурах викликає незворотні зміни у волокні: поступова зміна кольору волокна, при температурі 700-800 С° волокно темніє, а при температурі ≥ 900 С° набуває цегляно-рудого кольору і стає більш крихким (рис.8). Можна вважати, що зміну кольору волокна пов'язано з окисненням іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} [22-23].

Отримані експериментальні дані: відсутність суттєвих змін на поверхні волокна і збереження кольору волокна при термообробці при невисоких (~500 С°) температурах – дозволяють припустити, що ці умови прийнятні для нанесення оксидних покриттів на базальтові волокна.

Список використаних джерел:

1. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елесеєв А.А. Синтез функциональных нанокмозитов на основе твердофазных нанореакторов// Успехи химии. – 2004. – Т.73. - №9. – С. 974 – 997.
2. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. – 134 с.
3. Петрунин В.Ф., Попов В.В., Хунчжи Чжу, Тимофеев А.А. Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония//Неорганические материалы. – 2004. – Т.40. - №3 – С.303–311.

4. Олейников Н.Н., Пентин И.В., Муравьева Г.П., Кицько В.А. Исследование метастабильных высокотемпературных фаз, формируемых на основе ZrO_2 // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т.46. - №9. – С. 1413 – 1420.
5. Пащенко А. А., Сербин В. П. Армирование цементного камня минеральным волокном. - К.: УкрНИИНТИ. -1970, 44 с.
6. Будников П.П., Пащенко А.А., Сербин В.П. Исследование структуры цементного камня, армированного минеральным волокном. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1966. Т.2. №4. С. 741-744.
8. Глуховський В.В., Свідерський В.А., Ященко О.М. та ін. Композиційні матеріали на основі волокон з гірських порід та неорганічних в'язучих. Київ – 2006.
метастабильных высокотемпературных фаз, формируемых на основе ZrO_2 // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т.46. - №9. – С. 1413 – 1420.
8. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. (Под ред. Ю.Д. Третьякова). М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
9. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2007. 255 с.
10. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. -208 с.
11. Muha G.M., Vaughan P.A. Structure of the Complex Ion in Aqueous Solutions of Zirconyl and Hafnyl Oxyhalides // The Journal of Chemical Physics. – 1960. – V. 33. – № 1. – P. 194.
12. Блюменталь У.Б. Химия циркония / под ред. Комиссаровой Л.Н., Сеницына В.И. – М.: Издательство иностранной литературы – 1963. – 345 с.
13. Стекланные волокна. Под ред. М.С. Аслановой. - М.: 1979, 256 с.
14. Зак А. Ф. Физико-химические свойства стекланных волокон. - М.: Ростехиздат, 1962. С. 223-224.
15. Бартнев Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол. - М.: Химия, 1966. С. 215- 216.
16. Гребенщиков И.В., Фаворская Т.А.// Труды ГОИ, 1931. т.7, вып. 72, С. 1-27.
17. Либау Ф. Структурная химия силикатов. - М.: Мир, 1988. 410 с.
18. Клевцов В.М., Чувашов Ю.М., Ященко О.М., Божко В.І. Структура поверхні волокон з гірських порід / Наукові нотатки Луцького державного університету: Міжвузівський збірник.- Луцьк: ЛДТУ.-2009.- №2.-Випуск 24.
19. Джигирис Д. Д., Махова М. Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416 с.
20. Militký J., Kovačič V., Bajžik V. Mechanical Properties of Basalt Filaments // Fibres & Textill in Eastern Europe. – 2007. – V. 15. – № 5-6. – P. 64–65.
21. Гаршев А. В. , Кнотько, А. В., Пулькин, М. Н., Земцов, А. Н., Граменицкий, Е. Н., Иванов, В. К., Путляев, В. И., Третьяков Ю. Д. Окислительная коррозия базальтового волокна // «Коррозия: материалы, защита». – 2005. – № 7. – С. 33–39.
22. Кнотько А.В., Гаршев, А. В., Давыдова, И. Б., Путляев, В. И., Третьяков, В. К. Химические процессы при термобработке базальтового волокна // «Коррозия: Материалы, защита». – 2007. – №. 3. – С. 37–42.
23. Дідук І.І., Чувашов Ю.М., Ященко О.М., Горбачов Г.Ф., Клевцов В.М. Дослідження впливу оксидів заліза в складі гірських порід та технологічні параметри отримання розплавів та характеристики волокон / Наукові нотатки Луцького державного університету: Міжвузівський збірник.- Луцьк: ЛДТУ.- 2007.- №2.-Випуск 20.- С.47-50
24. Голубец В.М., Пащенко М.И. Принципы создания и особенности формирования эвтектических покрытий из жидкой фазы // ФХММ. – 1984. - № 6. – С. 25 – 29.
25. Савицкая Л.М. Расчет скорости контактного плавления эвтектических систем // Изв. Вузов. Физика. – 1962. - № 6. – С. 133 – 138.
26. Долгов Ю.С., Сидохин Ю. Ф. Вопросы формирования паяного шва. – М.: Машиностроение, 1973. – 136 с.

Рецензент:**Баглюк Г.А.**, зам. дир. ІПМ НАН України, д.т.н., ст.н.сп.

Стаття надійшла до редакції 10.05.2017