УДК 666.19

Дослідження структури поверхні волокон із гірських порід основного складу типу базальтів та силікатних систем

І. І. Дідук, Ю. М. Чувашов, О. М. Ященко, Г. Ф. Горбачев, С. Д. Черюканов, М. А. Скорик

Проведено дослідження мікроструктури поверхні волокон із гірських порід та силікатних систем із додаванням ZrO_2. Показано, що волокна мають доволі неоднорідну будову поверхні, зумовлену наявністю різного роду дефектів.

Ключові слова: *гірські породи, розплави, базальтові, цирконійвмісні волокна.*

Вступ

Одним із факторів, що залежить від технології отримання і впливає на властивості волокновмісних композитів, є поверхня волокон. Стан поверхні волокон, в свою чергу, визначає, зокрема, фізико-механічні та фільтрувальні властивості, корозійну стійкість, довговічність та інші характеристики матеріалів.

Дослідження волокон різного діаметра із стекла типу Е та інших складів показали, що хімічна стійкість волокон не залежить від їх діаметра [1]. Не встановлено також принципової різниці у структурі та складі стекла і виготовлених із нього скляних волокон різного діаметра [1—3].

Об'єкти та методи досліджень

Як об'єкти досліджень в роботі використано стекла та волокна із розплавів гірських порід типу базальтів (базальтові волокна) та силікатних систем із добавками оксиду цирконію (цирконійвмісні волокна).

Стекла отримували швидким охолодженням розплавів із максимальним виключенням процесів кристалізації. Мікроструктуру масивного скла та волокон досліджували методом електронної мікроскопії. Мікроморфологічні дослідження зразків і кількісний мікроаналіз проводили на растровому електронному мікроскопі Tescan Mira 3 LMU (Tescan, Чехія) та енергодисперсійному спектрометрі Oxford Instruments X-Max 80mm^2 SDD (Oxford Instruments, Великобританія). Мікроморфологію зразків досліджували за допомогою реєстрації вторинних (детектори SE та InBeam) та пружно відбитих електронів (детектор BSE). Елементний склад визначали в режимах Point ID та аналізатора програмного забезпечення INCA. Питому поверхню волокон S (см^2/г) розраховували, враховуючи циліндричну форму та використовуючи наважку 1 г.

Основна частина

Досліджувані стекла мають доволі однорідну структуру, велику густину ((2,89—3,0)·10^3 кг/м^3), малу поруватість (0,99—1,8%), високу твердість. Залежність питомої поверхні волокон S від діаметра $d_{вол}$ представлена

© І. І. Дідук, Ю. М. Чувашов, О. М. Ященко, Г. Ф. Горбачев, С. Д. Черюканов, М. А. Скорик. 2012

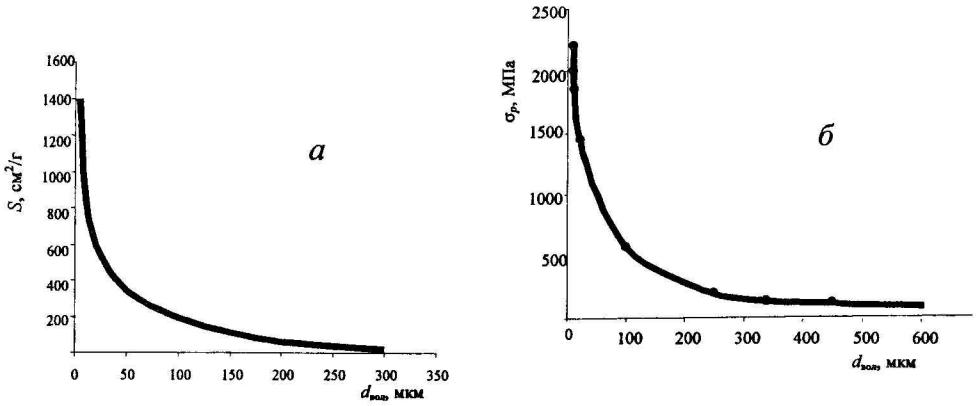


Рис. 1. Залежність питомої поверхні (*а*) та міцності при розтягу (*б*) волокон від діаметра.

на рис. 1, *а*. Найбільшу питому поверхню мають волокна діаметром ≤1 мкм. Діаметр волокон впливає на їх міцність та інші фізико-хімічні властивості. На рис. 1, *б* наведено результати дослідження залежності міцності від діаметра волокон із розплавів в межах однієї плавки.

Більш тонкі волокна мають більш високу міцність при розтягу. Так, при $d_{вол}$ = 9 мкм міцність при розтягу становить біля 2000 МПа, при $d_{вол}$ = = 50 мкм — від 1000 до 1500 МПа, а при $d_{вол}$ = 100 мкм — всього 600 МПа.

Базальтові волокна у вихідному стані мають склоподібну структуру. Встановлено, що в їх ІЧ-спектрах присутня полоса поглинання 1040 $см^{-1}$, що відповідає зв'язку -Si—O—Si- [4, 5]. Поверхня скла в звичайних умовах вкрита гідроксильними групами (на 1 $мм^2$ поверхні скла знаходиться біля восьми груп ОН) [5—8]. Будова поверхні скла представлена на рис. 2.

Мікроскопічні дослідження волокон із гірських порід показали, що поверхня їх відносно гладка, але в поверхневому шарі є дефекти, а також субмікротріщини. Кількість поверхневих дефектів залежить від способу отримання, діаметра сформованого волокна і швидкості формування.

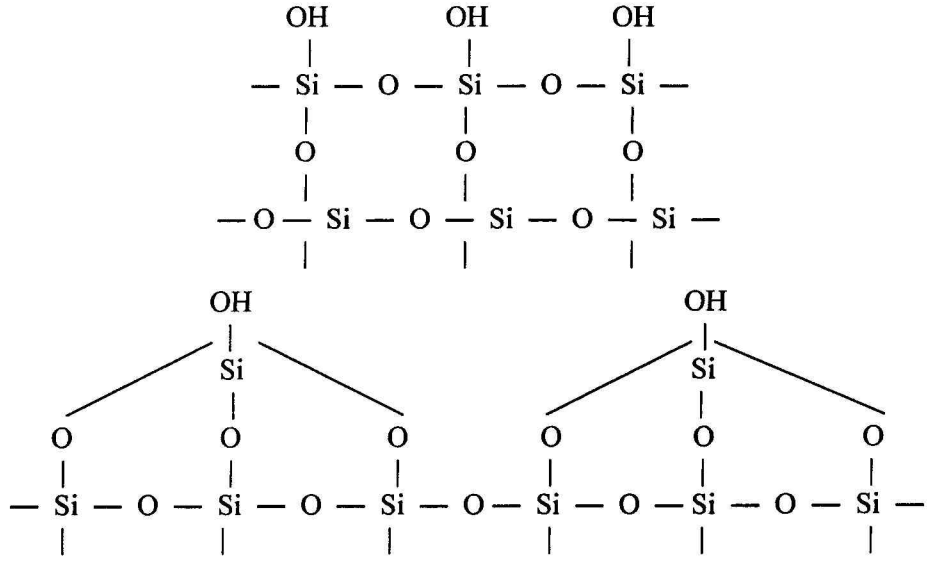


Рис. 2. Будова поверхні скла.

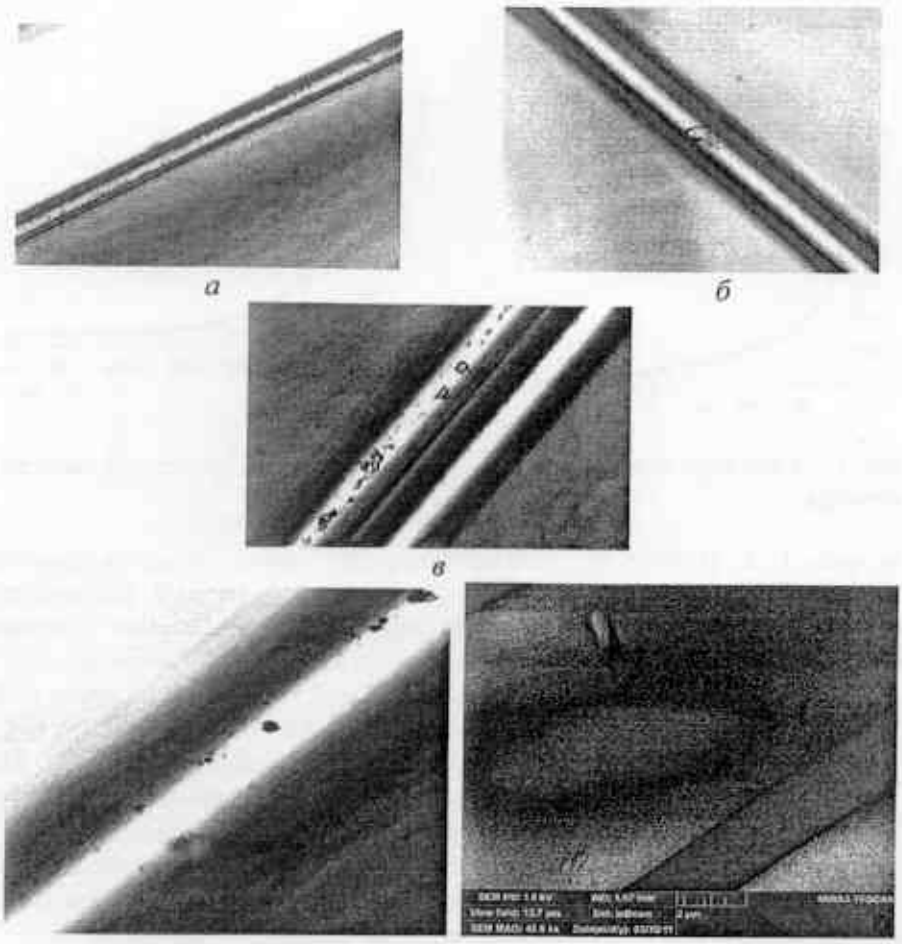


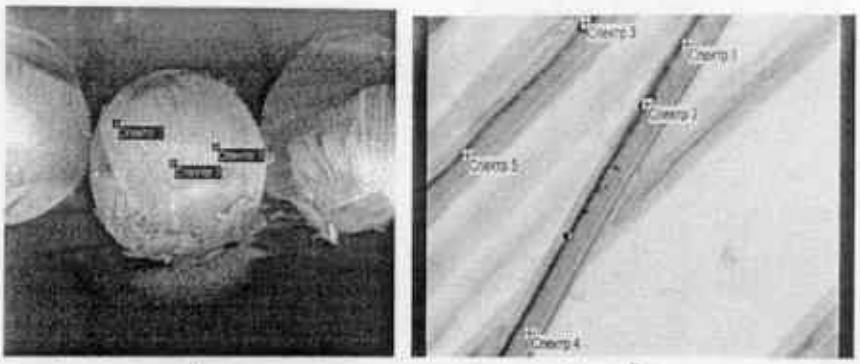
Рис. 3. Поверхня волокон із гірських порід діаметрами 10 (*а*), 20 (*б*), 30 (*в*), 50 (*г*) та 12,7 мкм (*д*) (електронна мікроскопія).

Наявність поверхневих дефектів у вигляді мікрокристалічних включень та субмікротріщин незалежно від діаметра волокон збільшує їх питому поверхню і сорбційну ємність (рис. 3).

Даних по структурі поверхні волокон із гірських порід в літературі небагато. Вивчаючи базальтові волокна методами ІЧ-спектроскопії внутрішнього відбивання, можна припустити, що базальтове волокно — не механічна суміш оксидів, а структура, в якій деяка кількість іонів Si^{4+} заміщена на катіони примісних металів. Концентрація катіонів таких металів на поверхні вища, ніж в об'ємі.

Ті та інші групи є активними адсорбційними центрами, здатними вступати у взаємодію із компонентами зв'язок. Вибірковий мікрозондовий аналіз також вказує на відхилення у складі волокон, отриманих плавленням базальтів в електричній печі при температурі 1450 °С (рис. 4, табл. 1).

Мікрозондовий аналіз показав присутність атомів карбону С на поверхні волокон, що потребує подальших спеціальних досліджень. Наявність відхилень у складі досліджуваних зразків обумовлює появу поверхневих дефектів на волокнах та в подальшому впливає на їх фізико-механічні характеристики.



а *б*

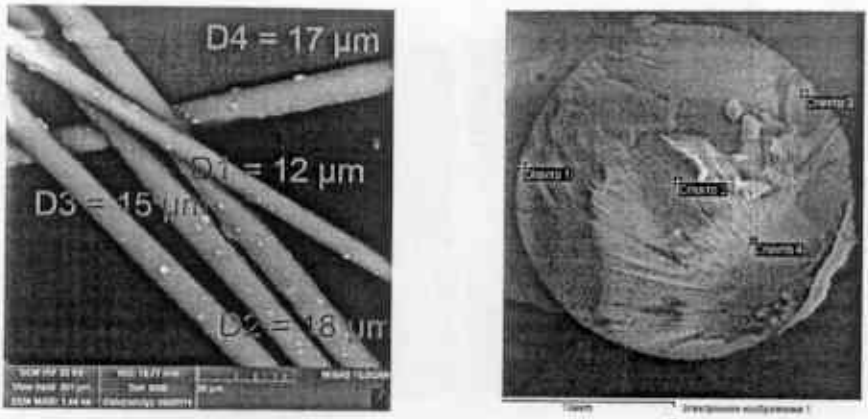
Рис. 4. Мікрофотографії волокон поперек (*а*) та уздовж (*б*).

Т а б л и ц я 1. Вибірковий мікрозондовий аналіз складу волокон

Спектр	Елементи, % (мас.)										Всього
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	
1	14,05	42,88	1,59	1,56	6,95	20,34		3,30		9,35	100,00
2	23,81	36,61	0,95	1,32	6,91	17,43	0,84	3,91		8,22	100,00
3	18,49	40,13	1,23	1,59	6,79	19,92	0,99	3,42	1,55	5,89	100,00
Макс.	23,81	42,88	1,59	1,59	6,95	20,34	0,99	3,91	1,55	9,35	
Мін.	14,05	36,61	0,95	1,32	6,79	17,43	0,84	3,30	1,55	5,89	

Поперечний зріз волокон, одержаних із розплавів із застосуванням філь'єр із циліндричними отворами, круглий. Геометричні параметри волокон (діаметр, площа і форма поперечного перерізу) інколи характеризуються нерівномірністю, що зумовлена умовами їх отримання. Деякі волокна мають випадково розташовані дефекти, які суттєво впливають на їх механічні властивості. Дефекти можуть бути поверхневими (рис. 3, 4) із відхиленнями форми, розмірів перерізу і поверхневими забрудненнями та об'ємними (пори, сторонні включення та ін.). За рахунок цих факторів зменшується або збільшується ефективний поперечний переріз та виникає додаткова концентрація напружень при навантаженнях.

Неоднорідність структури по перерізу та уздовж мають волокна із гірських порід та силікатних систем, отриманих із розплавів стекол, що містять різного роду домішки (наприклад, із додаванням ZrO_2), при температурі 1450—1500 °С (рис. 5). Їх вміст у волокнах може досягати 0,3—5,0% (мас.). Даний характер поверхні аналогічний для усіх видів досліджуваних волокон. На поверхні волокон чітко виражено нерозплавлені включення Zr^{4+}, що призводять до нерівномірності механічних властивостей волокон, зниження їх середнього рівня характеристик та в подальшому до обривності під час виробки. Мікрозондовий аналіз підтверджує відхилення в складі волокон, отриманих плавленням базальтів в електричній печі при температурі 1450—1500 °С (табл. 2). Забруднення поверхні волокон із газоповітряного простору та адсорбованою вологою також може погіршувати змочування, впливати на міцність сполучення із



а *б*

Рис. 5. Мікрофотографії волокон із додаванням ZrO_2 уздовж (*а*) та поперек (*б*).

Таблиця 2. Вибірковий мікрозондовий аналіз складу волокон із додаванням ZrO_2

Спектр	Елементи, % (мас.)									Всього
	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Zr	
Спектр 1	7,58	46,96	1,27	1,98	3,82	14,38	2,68	18,62	2,71	100,00
Спектр 2	10,15	46,22	1,21	2,05	4,18	15,11	2,46	15,66	2,96	100,00
Спектр 3	5,44	37,64	—	3,19	9,67	34,55	9,51	—	—	100,00
Спектр 4	5,25	48,59	1,51	2,46	4,16	15,47	2,48	20,07		100,00
Макс.	10,15	48,59	1,51	3,19	9,67	34,55	9,51	20,07	2,96	
Мін.	5,25	37,64	1,21	1.98	3,82	14.38	2,46	15,66	2,71	

компонентами матриці і зв'язуючого при переробці у вироби. Таке явище характерно для усіх видів волокон.

Висновки

Волокна із природних гірських порід мають доволі неоднорідну будову поверхні, зумовлену наявністю різного роду дефектів (пор, нерозплавлених включень, субмікротріщин).

Волокна із силікатних систем на основі гірських порід та ZrO_2 мають деякі вкраплення різного ступеню впорядкованості та приховано-кристалічні фази, очевидно, зумовлені неповним розплавленням, неповною гомогенізацією та процесами перекристалізації у переохолодженому розплаві при їх отриманні.

Відхилення у складі та поверхневі дефекти на волокнах в подальшому впливають на їх фізико-механічні характеристики.

1. *Стеклянные волокна* / Под ред. М. С. Асланової. — М., 1979. — 256 с.
2. *Зак А. Ф.* Физико-химические свойства стеклянных волокон. — М. : Ростехиздат, 1962. — С. 223—224.
3. *Бартенев Г. М.* Строение и механические свойства неорганических стекол. — М. : Химия, 1966. — С. 215—216.
4. *Асланова М. С.* Стеклянные волокна // [М. С. Асланова, Ю. И. Колесов, В. Е. Хазанов и др.]. — М. : Химия, 1979. — С. 250—270.

5. *Клевцов В. М.* Структура поверхні волокон з гірських порід / [В. М. Клевцов, Ю. М. Чувашов, О. М. Ященко, В. І. Божко] // Нотатки Луцького державного університету, 2009.
6. *Порай-Кошиц Е. А.* // Физика и химия стекла / Е. А. Порай-Кошиц, М. М. Шульц. — 1975. — **1**, № 1.
7. *Тарасов В. В.* Стеклообразное состояние. — М.—Л. : Наука, 1971.
8. *Аппен А. А.* Химия стекла. — Л. : Химия, 1970. — С. 352—353.

Исследование структуры поверхности волокон из горных пород основного состава типа базальтов и силикатных систем

И. И. Дидук, Ю. Н. Чувашов, О. М. Ященко, Г. Ф. Горбачев, С. Д. Черюканов, М. А. Скорик

Проведены исследования микроструктуры поверхности волокон из горных пород и силикатных систем с добавками ZrO_2. Показано, что волокна имеют довольно неоднородное строение поверхности, обусловленное наличием разного рода дефектов.

Ключевые слова: *горные породы, расплавы, базальтовые, цирконийсодержащие волокна.*

Research of structure of the surface of fibres from rocks of basalts type and silicate systems

I. I. Diduk, Yu. M. Chuvashov, O. M. Yaschenko, G. F. Gorbachev, S. D. Cherukanov, M. A. Skoryk

In article researches of a microstructure of a surface of fibres from rocks and silicate systems with additives ZrO_2 are resulted. It is shown, that fibres have non-uniform enough structure of a surface connected with presence of a different sort of defect.

Keywords: *rocks, melting, basalt, zirconiumcontaining fibres.*