

Фізико-хімічні, структурні та технологічні властивості розплавів, стекел та волокон на основі гірських порід і відходів металургійних виробництв

Частина 1. Синтез модифікованих мінеральних волокон та їх структура

Ю. М. Чувашов, В. М. Клевцов, О. М. Яценко, І. І. Дідук,
Н. І. Кошеленко

Розглянуто можливість отримання синтезованих шихт з гірських порід і відходів металургійних (феронікелевих) виробництв. Отримано зразки штапельних, неперервних і грубих волокон різних діаметрів та якості, що можуть знайти застосування як самостійно, так і при виготовленні композиційних матеріалів для різноманітних галузей промисловості (будівельній, хімічній, аграрній та ін.).

Ключові слова: дослідження, розплави, стекла, феронікелеві шлаки, волокна.

Вступ

Для збільшення бази сировини для одержання мінеральних волокон та підвищення їх якості є доцільним використання відходів виробництва Побужського феронікелевого комбінату в синтетичній шихті сумісно з гірською породою (базальтом). У складі феронікелевих шлаків містяться оксиди перехідних металів: $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3$ (7—12%), NiO (0,05—0,25%), Cr_2O_3 (1,0—2,0%), які функціонально можуть впливати на підвищення енергії активації хімічних реакцій на межі скловолокно—матриця, що приводить до збільшення довговічності волокон.

В роботах [1—3] звернено увагу на те, що оксиди заліза в стеклах сприяють процесам заміщення ZrO_2 в структурно-хімічних сполуках системи $\text{Na}_2\text{O—CaO—ZrO}_2\text{—SiO}_2$ з підвищенням їх властивостей і без зниження при цьому лугостійкості стекел. Можна припустити, що аналогічна картина буде спостерігатися у випадку застосування системи сировина з гірських порід базальтоподібного складу—феронікелеві шлаки. Це потребує подальшого дослідження.

Об'єкти та методи досліджень

Як об'єкти досліджень в роботі використано розплави, масивні стекла (еркльоз) та волокна на основі гірських порід базальтоподібного складу та відходів виробництва феронікелю:

розплави, де кінцева температура плавлення не перевищує 1480 °С;

масивні стекла отримували швидким охолодженням розплавів з максимальним виключенням процесів кристалізації;

волокна на основі масивних стекел, отримані на лабораторній установці методом однофільєрного витягування з різним діаметром отвору та при різних температурах.

© Ю. М. Чувашов, В. М. Клевцов, О. М. Яценко, І. І. Дідук,
Н. І. Кошеленко, 2010

Структуру масивного скла та волокон досліджували на мікроскопі МБВ-6 при збільшенні до 750 разів, де також вимірювали діаметр волокон.

Основна частина

Представляло інтерес вивчення можливості використання феронікелевих шлаків та основних гірських порід як багатокомпонентної силікатної системи, що містить елементи, які звичайно вводять для підвищення луго- та кислотостійкості стекол. Розплави на основі гірських порід базальтоподібного складу — багатокомпонентні силікатні системи з піроксеновою (метасилікатною) структурою, яка представлена переважно авгітом $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$.

Шлакові розплави завдяки вмісту в них оксидів нікелю та особливостям утворювати при кристалізації шпінелевих сполук типу NiAl_2O_4 [3—5] є модифікаторами і відрізняються високою стійкістю до хімічних реагентів. Дослідження проведені з шихтами при співвідношенні компонентів гірська порода : феронікелеві шлаки як 50 : 50, 70 : 30, 75 : 25, 80 : 20, 90 : 10.

Додавання до складу стекол оксидів кальцію в кількості $\geq 10\%$ (мас.) та зниження вмісту Al_2O_3 до 3—7% (мас.) в сполученні з невеликими концентраціями оксидів перехідних металів Ni, Co, Cr розглядають як модифікування кристалічної ґратки, що позитивно впливає на стійкість отриманих волокон в лужних середовищах [6]. Оксиди нікелю та хрому, які містяться в шлаках, в сполученні з FeO і Fe_2O_3 при охолодженні розплаву в процесі отримання волокон можуть сприяти утворенню складних нікельхромшпінелідів, що кристалізуються першими і можуть бути центрами кристалізації для піроксенових утворень, які виділяються в подальшому при охолодженні розплаву.

На рис. 1, 2 наведено мікроструктуру стекол, виготовлених з шихт різного складу. Аналіз отриманих стекол на основі гірських порід базальтоподібного складу та феронікелевих шлаків показав наявність кристалічних включень (рис. 1, а, б) та доволі високу однорідність отриманих стекол при співвідношенні компонентів шихти 80 : 20 (рис. 1, в). На рентгенограмах стекол та волокон спостерігається накладення дифракційних максимумів, що відповідають алюмохроміту $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ та хромпікотиту $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ ($d/n = 0,14515$; $0,15802$; $0,24565$ нм), хромиту FeCr_2O_4 ($0,15512$ нм), магнетиту FeFe_2O_4 ($d/n = 0,14933$; $0,17127$;

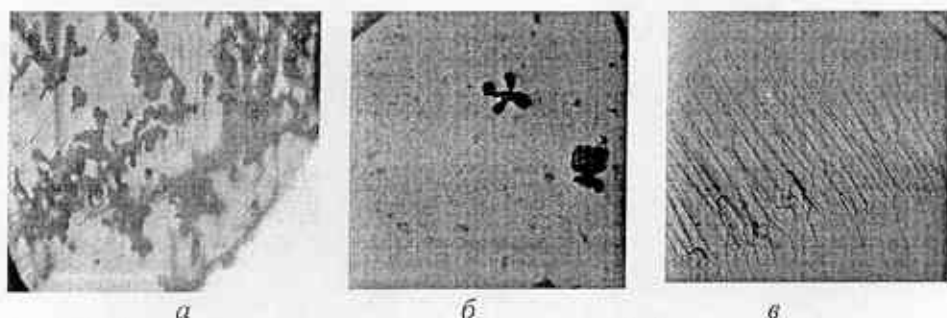


Рис. 1. Мікроструктура стекол на основі гірських порід базальтоподібного складу та феронікелевих шлаків при співвідношеннях компонентів 50 : 50 (а), 70 : 30 (б) та 80 : 20 (в).



Рис. 2. Мікроструктура стекол на основі гірських порід базальтоподібного складу та феронікелевих шлаків з шпінелевидними сполуками типу $NiAl_2O_4$.

0,2084; 0,30279 нм) [3, 6]. Вважають, що кристалічні утворення виділяються на поверхні волокон, як це має місце на початкових стадіях термообробки базальтових волокон. При цьому вони можуть зумовлювати високу хімічну стійкість.

Вважають [3], що структура шлакового скла має високий ступінь зв'язності каркасу, яка зумовлена поляризуючою дією іонів перехідних металів на кремнійкисневу сітку малолужного залізного скла, що по складу нагадує піроксеновий каркас з перевагою діопсидової ($CaMgSi_2O_6$), геденбергітової ($CaFeSi_2O_6$) та чермакітової ($CaAl_2Si_2O_6$) складових.

Умови волокноутворення вважаються стабільними, якщо при виробі відсутні пульсація розплаву і обривність нитки. В лабораторних умовах отримано зразки штапельних та неперервних волокон з базальтошлакоподібних стекол різного складу. На рис. 3 наведено зразки штапельних волокон з базальтошлакоподібних стекол при різному співвідношенні компонентів шихти.

В волокнах (рис. 3, *a*) спостерігається велика кількість неволокнистих включень, значно менше їх у волокнах зі складів стекол при співвідношенні компонентів шихти базальт : шлак як 70 : 30 (рис. 3, *б*). При

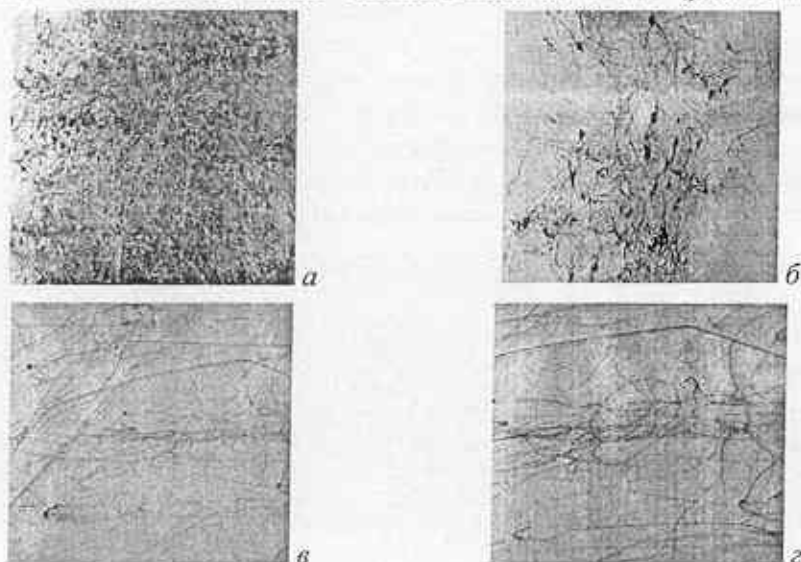


Рис. 3. Зразки штапельних волокон з базальтошлакоподібних стекол із співвідношеннями компонентів шихти 50 : 50 (*a*), 70 : 30 (*б*), 75 : 25 (*в*) і 80 : 20 (*г*).

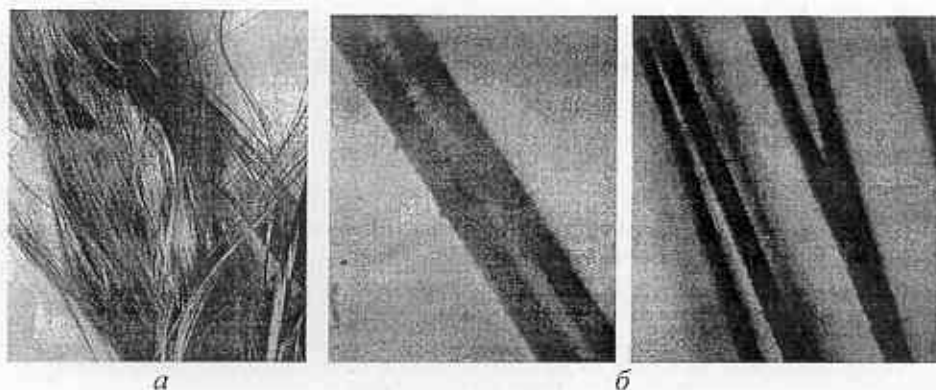


Рис. 4. Зразки волокон з базальтошлакоподібних стекол: *а* — неперервні волокна діаметром 7—12 мкм; *б* — грубі волокна діаметром 52—160 мкм.

Рис. 5. Мікроструктура поверхні штапельних волокон з базальтошлакоподібних стекол.



співвідношеннях компонентів шихти базальт : шлак як 75 : 25 та 80 : 20 (рис. 3, *в*, *г*) волокна майже не містять неволокнистих включень, прозорі, іноді мають злегка матову поверхню. На рис. 4 показано неперервні волокна діаметром 7—12 мкм та грубі волокна діаметром 52—160 мкм.

В процесі формування волокна на його поверхні утворюється стекломікрокристалічна плівка, за складом наближена до протопіроксеношпінельних. На рис. 5 представлено поверхню отриманих базальтошлакоподібних волокон.

Висновки

На основі синтезованих шихт з гірських порід і відходів металургійних (ферронікелевих) виробництв отримано зразки штапельних, неперервних і грубих волокон різних діаметрів та якості, що можуть знайти застосування як самостійно, так і при виготовленні композиційних матеріалів для різноманітних галузей промисловості (будівельній, хімічній, аграрній та ін.).

1. Ильченко А. И., Горобинская В. Д., Махова М. Ф., Кравченко И. А. Штапельные волокна на основе ферроникелевых шлаков // Строительные материалы и конструкции. — 1986. — № 2. — С. 20—21.
2. Рогожин Ю. В., Родина Д. В. Исследование химической устойчивости щелочных стекол // Стекло. — 1977. — № 2.
3. Горобинская В. Д., Кравченко И. А., Хан Б. Х. Щелочестойкие силикатные волокна на основе ферроникелевых электропечных шлаков // Материалы на основе стекла для строительства. — М., 1990. — С. 24—26.
4. Винчел А. Н., Винчел Г. А. Оптические свойства искусственных минералов. — М.: Мир, 1967. — 526 с.
5. Шаразов В. А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами. — Кишинев: Штинца, 1988. — С. 132—133.

6. Дубровский В. А., Махова М. Ф., Рычкова В. А. и др. Свойства расплавов основных магматических горных пород Украины и волокон на их основе // Волокнистые материалы из базальтов Украины. — К.: Наук. думка, 1971. — С. 5—12.

Физико-химические, структурные и технологические особенности расплавов, стекол и волокон на основе горных пород и отходов металлургических производств.

Часть 1. Синтез модифицированных минеральных волокон и их структура

Ю. Н. Чувашов, В. Н. Клевцов, О. М. Яценко, И. И. Дидук,
Н. И. Кошеленко

Рассмотрена возможность получения синтезированных шихт из горных пород и отходов металлургических (ферроникелевых) производств. Получены образцы штапельных, непрерывных и грубых волокон разных диаметров и качества, которые могут найти применение как самостоятельно, так и при изготовлении композиционных материалов для различных областей промышленности (строительной, химической, аграрной и др.).

Ключевые слова: исследование, расплавы, стекла, ферроникелевые шлаки, волокна.

Physical and chemical, structural and technological properties of melts, glasses and fibres on the basis of rocks and waste of metallurgical manufactures

Part 1. Synthesis of the modified mineral fibres and their structure

Yu. N. Chuvashov, V. N. Klevtsov, O. M. Yaschenko, I. I. Diduk,
N. I. Koshelenko

In article the opportunity of reception synthesized compound from rocks and waste metallurgical (ferronickel) manufactures is considered. Staple samples, continuous and rough fibres of different diameters and quality which can find application as independently and at manufacturing composite materials for different areas of the industry (building, chemical, agrarian, etc.) are received.

Keywords: researches, melting, glasses, ferronickel slags, fibres.