

УДК 666.189.212

**СВОЙСТВА НЕПРЕРЫВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН И
КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Г.Х. Петросян, Н.В. Гургенян

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, г. Ереван, Армения

Проведён поиск армирующих волокон, которые могут стать альтернативой широко используемым в настоящее время стеклянным волокнам. Исследованы волокна из горных пород Армении. Изучены физико-механические и упруго-прочностные свойства элементарных волокон и нитей, а также микропластиков и композитов на их основе.

Ключевые слова: расплав горных пород, минеральное волокно, модуль упругости, химическая стойкость.

Введение. В настоящее время в мире ежегодно производится более 3 млн тонн непрерывного стеклянного волокна на сумму 10...12 млрд долл. США. Потребителями стеклянных волокон являются предприятия по переработке пластмасс (армирование полимеров, производство композиционных материалов), химическая промышленность, промышленность стройматериалов и т.д. Однако с быстрым ростом промышленного производства стеклянного волокна ощущается нехватка сырьевых материалов для получения стекла (Е-стекло) и, прежде всего, источников оксида бора - борной кислоты и буры, а также глинозема. Это обуславливает необходимость поиска и использования в производстве стекловолкнистых материалов более доступного и недефицитного сырья, к которому относятся природные горные породы.

Целью настоящего исследования является расширение сырьевой базы для производства непрерывных минеральных волокон и создания на их основе нового поколения полимерных композитов и волокнистых материалов.

Исследование физико-механических свойств образцов проведено в ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва.

Экспериментальная часть. Лабораторные образцы непрерывных минеральных волокон были получены из расплавов андезито-дацитовых, шлаковых и базальтовых пород Армении. Состав андезито-дацитовых волокон (А), с целью снижения температуры выработки, модифицировали добавками 6...12% соды (АС), известняка (АИ), а также соды и известняка совместно (АСИ). Использовались шлаковые породы Балаовитского (ВШБ) и Даларикского (ВШД) месторождений. Полученные результаты сопоставлялись

со свойствами аналогично исследовавшихся образцов базальтовых волокон из пород армянского (базальт-А) и украинского (базальт-У) месторождений, а также со свойствами стеклянных волокон Е и S. Выработку волокон производили из однофильных платино-родиевых тиглей с диаметром фильер 1,6...1,8 мм. Уровень расплава – 50 мм. Температура формования минеральных волокон основных составов – 1330...1360 °С. Их модификация содой и известняком позволила существенно уменьшить вязкость расплавов и снизить температуру формования примерно на 100 °С. При скорости вытягивания 90 и 350 м/мин были получены волокна диаметром соответственно 14 и 7 мкм (например, АС-14 и АС-7). Исследовались нити с линейной плотностью 400 и 2000 текс. Аппретов и замазливателей на поверхность волокон не наносили. Для всех исследуемых составов были измерены прочность σ_v , модуль упругости E_v и удлинение ϵ_v элементарных волокон и нитей, а также прочность микропластиков и однонаправленных композитов, полученных на основе эпоксидианового связующего ЭДТ-10. Полученные результаты сведены в табл.1-4.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приводятся характеристики элементарных волокон различных составов, прежде всего, их диаметр и прочность на стандартной базе 10 мм и выбранной нами базе 50 мм, удобной для получения достоверной диаграммы растяжения σ – ϵ . Коэффициент вариации диаметров составляет 1...3%, а прочности на базе 10 мм – 18...25%, что соответствует представлениям о дисперсии прочности элементарных стеклянных волокон. Прочность образцов, испытанных на базе 50 мм, примерно в 1,5...2 раза ниже, при этом коэффициент вариации - 4...8%.

Следует отметить, что прочность андезито-дацитовых волокон А весьма высока и примерно соответствует прочности базальтовых волокон – 2,8...3,5 ГПа. Она превышает прочность стеклянных волокон состава Е, но ниже прочности волокон состава S. Модифицирование андезито-дацита добавками облегчает условия выработки и в большинстве случаев не снижает прочность тонких волокон диаметром 6...8 мкм (для волокон АС, АИ и АСИ прочность элементарных волокон составляет 2,6...2,9 ГПа). Увеличение диаметра волокон приводит к снижению их прочности из-за масштабного фактора. Для волокон из модифицированных составов оно более существенно. Вероятно, это связано с неоптимальными условиями их выработки.

Волокна на основе вулканических шлаков также имеют большую прочность, её коэффициент вариации меньше, чем для андезито-дацитовых волокон. Существенного различия в прочности шлаковых волокон из пород разных месторождений Армении не наблюдается.

В табл. 1 сопоставляется также прочность элементарных волокон с ее расчетными значениями, полученными при испытании нитей σ_n , микропластиков $\sigma_{\text{МК/ПЛ}}$ и образцов однонаправленных композитов на изгиб $\sigma_{\text{В-ИЗГ}}$.

Таблица 1

Прочность минеральных волокон в элементарных образцах ($\sigma_{\text{ср}}$), нитях (σ_n), микропластиках ($\sigma_{\text{МК/ПЛ}}$) и при изгибе однонаправленных композитов ($\sigma_{\text{В-ИЗГ}}$)

Тип волокна	$d_{\text{ср}}$, мкм	$\sigma_{\text{ср}}$, ГПа, $l = 10 \text{ мм}$	$\nu_{\text{ср}}$, %	$\sigma_{\text{ср}}$, ГПа, $l = 50 \text{ м}$	$\nu_{\text{ср}}$, %	σ_n , ГПа	$\sigma_{\text{МК/ПЛ}}$, ГПа, $l = 100 \text{ мм}$	$\sigma_{\text{В-ИЗГ}}$, ГПа
А-7	5,7	3,2	21,6	1,8	7,4	1,0	2,6	2,5
А-14	12,2	2,8	25,1	1,5	8,2	0,6	2,4	2,2
А-7	7,0	2,8	23,5	1,9	4,7	1,0	1,8	1,9
А-14	14,8	1,6	18,7	1,7	6,1	0,7	1,7	1,8
АИ/1-7	6,1	2,9	26,8	1,8	7,2	0,9	2,7	3,0
АИ/1-14	11,8	2,2	21,2	1,6	8,2	0,8	2,4	2,1
АИ/2	7,3	3,7	18,0	2,0	5,9	0,6	2,2	2,3
АСИ/2	6,1	2,8	21,9	1,1	3,2	1,0	2,6	2,5
ВШБ	7,9	2,8	18,3	2,4	6,4	0,9	2,4	2,6
ВШД	7,2	3,1	22,2	2,6	5,6	1,0	2,6	2,6
Базальт-А	10,8	2,9	21,0	1,9	7,1	0,8	2,1	2,9
Базальт-У	13,1	3,1	19,5	2,0	6,4	0,9	2,3	2,8
Стекло Е	-	2,2...2,7	-	-	-	-	-	-
Стекло S	9,9	3,6	17,1	3,4	3,7	0,8	3,0	2,8

Видно, что хорошая корреляция наблюдается лишь между прочностью элементарных волокон $\sigma_{\text{эл.в}}$ и их прочностью в микропластиках $\sigma_{\text{МК/ПЛ}}$ и композитах $\sigma_{\text{К-ИЗГ}}$. В меньшей степени она выражена между прочностью нити σ_n и $\sigma_{\text{эл.в}}$ и совсем отсутствует для параметров $\sigma_{\text{МК/ПЛ}}-\sigma_n$. Низкая прочность минеральных и стеклянных волокон в нитях объясняется их неоднородностью, контактными напряжениями в зажимах и динамическими эффектами при разрушении отдельных компонентов. Прочность волокон в микропластиках $\sigma_{\text{МК/ПЛ}}$ и композитах $\sigma_{\text{В-ИЗГ}}$ примерно соответствует прочности элементарных волокон на базе 10 мм.

Диаграммы растяжения $\sigma-\epsilon$ для всех типов исследованных минеральных волокон полностью линейны. В табл. 2 приводятся средние значения модуля

упругости элементарных волокон $E_{эл.в}$, а также их значения в нитях, микропластиках и пластинках из однонаправленных композитов.

Таблица 2

Модуль упругости минеральных волокон в элементарных образцах ($E_{эл.в}$), нитях (E_n), микропластиках ($E_{мк/пл}$) и однонаправленных композитах ($E_{в-изг}$) (ГПа)

Тип волокна	$E_{эл.в}$	E_n	$E_{мк/пл}$	$E_{в-изг}$
А-7	75	69	63	67
А-14	72	69	70	62
АС-7	76	62	62	65
АС-14	72	60	60	59
АИ/1-7	75	–	67	59
АИ/1-14	–	64	61	61
АИ/2	93	63	62	90
АСИ/2	75	61	62	58
ВШБ	90	61	78	102
ВШД	89	92	98	107
Базальт-А	87	80	81	108
Базальт-У	82	68	63	68
Стекло Е	72	–	–	–
Стекло S	95	88	83	89

Видно, что модуль упругости андезито-дацитовых волокон примерно соответствует (или несколько выше) модулю упругости стеклянных волокон состава Е – 72 ГПа. Модуль упругости шлаковых волокон выше и сопоставим с модулем упругости базальтовых волокон и даже стеклянных волокон состава S [1]. В нитях, микропластиках и при изгибе пластинок из композитов $E_{эл.в}$ несколько ниже, что, вероятно, связано с неоднородным распределением напряжений при испытании этих образцов. Предельная деформация волокон составляла 2,3...3%.

В табл. 3 приводятся характеристики композитов: объемное содержание волокон V_v , модуль упругости $E_{изг}$ и прочность образцов при изгибе $\sigma_{изг}$, сжатии $\sigma_{сж}$ и сдвиге $\tau_{сдв}$.

Таблица 3

Характеристики композитов

Тип волокна	E_v , %	$E_{изг}/E_{V60}$, ГПа	$\sigma_{изг}/\sigma_{V60}$, ГПа	$\sigma_{сж}/\sigma_{V60}$, ГПа	$\tau_{сдв}$, МПа
А-7	52	29,1...33,6	1,0...1,1	0,4...0,5	52
А-14	48	24,5...30,6	1,0...1,2	0,4...0,5	49
АС-7	42	22,7...32,4	0,9...1,3	0,4...0,6	36
АС-14	48	23,5...29,4	0,9...1,1	0,4...0,6	41
АИ/1-7	46	28,5...37,2	1,0...1,3	0,4...0,5	46
АИ/1-14	41	28,0...30,9	1,1...1,6	0,4...0,6	49
АИ/2	40	36...54	0,9...1,4	0,4...0,6	49
АСИ/2	45,3	24,0...31,8	1,0...1,6	0,4...0,6	39
ВШБ	45	46...61	0,8...1,1	0,4...0,5	46
ВШД	46	49...64	1,2...1,6	0,4...0,5	55
Базальт-А	41	44,3...64,8	1,0...1,6	0,4...0,6	43
Базальт-У	49	29,4...40,8	1,3...1,6	0,4...0,5	54
Стекло S	44	34,8...47,4	1,2...1,7	0,4...0,6	56

Наряду с измеренными величинами показаны расчетные значения, приведенные к одному объемному содержанию волокон, а именно - к $V_v = 60\%$.

Анализ совокупности полученных данных показывает, что упруго-прочностные характеристики материалов на основе исследуемых минеральных волокон достаточно высоки. Композиты на основе шлаковых волокон в ряде случаев обладают высокими упруго-прочностными характеристиками, превышающими свойства материалов из андезитово-дацитовых и базальтовых волокон. Модуль упругости $E = 30...60$ ГПа, прочность при изгибе $\sigma_{изг} = 1,1...1,5$ ГПа, прочность при сжатии $\sigma_{сж} = 0,5...0,6$ ГПа, что позволяет использовать их для изготовления ответственных элементов конструкций.

При оценке свойств новых волокон для армированных пластиков важны не только упруго-прочностные характеристики материалов, но и стойкость к воде и агрессивным средам. Эти характеристики приводятся в табл. 4, из которой видно, что полученные материалы обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью.

Таблица 4

Изменение веса образцов после кипячения в агрессивных реагентах (%)

Тип волокна	Вода		1N H ₂ SO ₄		1N KOH	
	Волокно	Композит	Волокно	Композит	Волокно	Композит
А	0,3	0,1	0,9	-0,4	8,8	0,3
АС	0,4	0,1	13,4	0,6	12,3	0,2
АИ/1	0,3	0,1	1,6	0,2	6,1	0,3
АИ/2	0,5	-	14,7	-	7,9	-
АСИ/2	0,4	0,0	5,4	0,3	10,7	0,4
ВШД	0,3	0,2	1,4	-0,4	11,2	0,1
Базальт-А	0,7	0,0	39,6	-0,1	6,2	0,4
Стекло S	0,0	0,1	-	0,3	-	0,7

Заключение. Проведённые исследования позволили получить из расплавов горных пород Армении несколько типов новых непрерывных минеральных волокон с высокими упруго-прочностными и физико-химическими свойствами, которые при выработке в опытно-промышленных условиях могут составить серьёзную конкуренцию базальтовым и даже стеклянным волокнам состава S.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Тарнопольский М.Ю., Кинцис Т.Я.** Методы статических испытаний армированных пластиков.- М.: Химия, 1975. - 263 с.

Поступила в редакцию 05.05.2014.

Принята к опубликованию 11.07.2014.

**ՀԱՆՔԱՅԻՆ ԱՆԸՆԴՀԱՏ ՄԱՆՐԱԹԵԼԵՐԻ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ՀԻՄՔՈՎ
ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Գ.Խ. Պետրոսյան, Ն.Վ. Գուրգենյան

Կատարվել է ամրանավորող մանրաթելերի որոնում, որոնք կարող են փոխարինել ներկայումս լայնորեն կիրառվող ապակե մանրաթելերին: Հետազոտվել են Հայաստանի ապարներից ստացված մանրաթելերը, տարրական մանրաթելերի, թելերի և դրանց հիմքով ստացված միկրոպլաստիկների ֆիզիկամեխանիկական և ամրաառաձգական հատկությունները:

Առանցքային բաներ. լեռնային ապարների հալույթ, հանքային մանրաթել, առաձգականության մոդուլ, քիմիական կայունություն:

**THE PROPERTIES OF CONTINUOUS MINERAL FIBERS AND COMPOSITES
ON THEIR BASIS**

G.Kh. Petrosyan, N.V. Gurgyan

A search for reinforcing fibers which can become an alternative to widely used glass fibers at present is carried out. The mineral fibers obtained from Armenian rocks are investigated. The physicomechanical and elastostrength properties of elementary fibers and threads, as well as microplastic materials and composites on their basis are studied.

Keywords: rockmelt, mineral fiber, elasticity modulus, chemical resistance.