

ДОДАТОК 5.3.С (довідковий). Характеристики та хімічний склад неорганічних волокон.

С1. Загальне

Для цілей цього документа частинки з мінімальним співвідношенням довжини до ширини 3:1 визначаються як волокна.

Усі волокнисті частинки можна класифікувати за їх хімічним складом (неорганічні/органічні), за їхньою фізичною структурою (аморфні / кристалічні) та за їх походженням (природні/синтетичні). Термін "синтетичні неорганічні волокна" часто використовується як синонім "штучних мінеральних волокон" або "мінеральних волокон, створених людиною".

Розвиток волокнистої морфології в матеріалі можна пояснити низкою причин.

а) Кристалічна структура матеріалу може містити привілейовані напрямки, такі як кристалічні площини, сталі решітки або зони, які вимагають волокнистої структури. Ланцюгові або стрічкові силікати, такі як піроксени, амфіболи та волластоніт, або шаруваті силікати, такі як хризотил, що мають шари Si_4O_{10} з полярною структурою, вільні валентності яких спрямовані в одному напрямку, є прикладами таких типів структур.

б) Фізичні та хімічні умови під час формування, такі як тиск, температура та хімічні речовини в розчині, можуть призвести до зростання волокнистої структури:

- 1) монокристалічні "віскери", такі як олово, глинозем, карбід кремнію та титанат калію, можуть утворюватися кристалізацією з розчину;
- 2) кварц та арагоніт можуть утворюватися кристалізацією з гелевої фази;
- 3) лужні сульфати можуть утворюватися під час утворення друз та пор у цеглі;
- 4) Хризотилевий азбест, амозит, кроцидоліт та волокнистий гіпс можуть утворюватися під час метаморфози гірських порід.

с) Аморфні волокна можуть продукуватися з численних неорганічних сумішей. У цих процесах матеріал твердне з розплаву або розчину, використовуючи такі процедури, як прядіння або розтягування, для формування волокон, таких як скловолокно. Після формування властивості або кристалічність іноді змінюються термічною обробкою.

С.2 Азбестові волокна

Азбест – це термін, що використовується для позначення групи природних неорганічних кристалічних силікатів, що зустрічаються у волокнистому стані. Вони зустрічаються у вигляді окремих волокон або пучків волокон у гірських породах. Під час перетворення породи, ріст волокон сприяє наявності умов у тріщинах та розривах породи.

Типи азбесту можна мінералогічно класифікувати на серпентиновий азбест (хризотилевий азбест) та амфіболовий азбест. Серпентиновий азбест утворюється під час гідротермального перетворення ультраосновних порід, що містять магній та алюміній, таких як дуніти, габро та базальти, за температур нижче 360 °C. Вихідними мінералами є олівін, піроксени та амфіболи нижчого рангу. Якщо в цьому процесі перетворення (серпентинізації) беруть участь цілі гірські комплекси, кінцевий продукт називають серпентином. Під час подальшої гідротермальної мобілізації пучки хризотилевих волокон можуть осідати в тріщинах і проміжках серпентину з утворенням проміжної гелевої фази.

Хоча хризотил є листовим силікатним мінералом, напруження в структурі решітки викликають викривлення листа, що призводить до утворення спіральних завитків та волокнистої структури. Діаметр цих завитків (фібрил) є змінним і коливається в діапазоні від 0,02 мкм до 0,05 мкм. Таким чином, можна розділити макроскопічні пучки волокон хризотилу на фундаментальні фібрили цих діаметрів.

Азбестові різновиди амфіболових мінералів також утворюються в результаті метаморфоз гірських порід. Амфіболи – це ланцюгові силікати, які демонструють переважний кристалографічний напрямок, що видно з

кристалічної морфології. Амфіболові мінерали мають стовпчасту, голчасту або волокнисту форму, і вони демонструють помітну спайність, паралельну поздовжній осі волокна.

Діапазони складу різних типів азбесту наведено в [таблиці С.1](#). Склади містять оксиди елементів, які не обов'язково з'являються в номінальних формулах. Елементи, відмінні від тих, що вказані в номінальних формулах, можуть займати певні точки решітки в структурі. Наприклад, алюміній може замінювати кремній у деяких позиціях кристалічної решітки, а залізо, марганець, титан, нікель, хром, літій або цинк можуть замінювати кальцій або магній. Заміщення заліза та магнію іншими елементами є поширеним явищем.

Таблиця С.1 – Хімічний склад різних типів азбесту (% масова частка)

	Хризотил	Амосит	Кроцидоліт	Антофіліт	Тремоліт	Актиноліт
SiO_2	від 36 до 44	від 49 до 53	від 49 до 56	від 53 до 60	від 55 до 60	від 51 до 56
MgO	від 38 до 42	від 1 до 7	від 0 до 3	від 17 до 34	20 до 26	від 12 до 20
FeO	від 0 до 3	від 34 до 44	13 до 21	від 0 до 20	від 0 до 5	від 5 до 15
Fe_2O_3	від 0 до 5	від 0 до 5	від 13 до 20	від 0 до 5	від 0 до 5	від 0 до 5
Al_2O_3	від 0 до 2	від 0 до 1	від 0 до 1	від 0 до 3	від 0 до 3	від 0 до 3
CaO	від 0 до 2	від 0 до 2	від 0 до 3	від 0 до 3	від 10 до 15	від 10 до 13
K_2O	від 0 до 1	від 0 до 1	від 0 до 1	від 0 до 1	від 0 до 1	від 0 до 1
Na_2O	від 0 до 1	від 0 до 1	від 4 до 9	від 0 до 1	від 0 до 2	від 0 до 2
H_2O	від 12 до 14	від 2 до 5	від 2 до 5	від 1 до 6	від 1 до 3	від 1 до 3

С.3 Інші волокнисті мінерали

С.3.1 Загальне

Існує велика кількість природних мінералів, які завдяки своїй ґратчастій структурі або особливим умовам утворення кристалізуються у волокнистій формі. Низка цих мінералів, які також зустрічаються в технічних процесах та як складові частини їхніх продуктів, перелічені тут. Щодо багатьох інших подібних мінералів потрібно звернутися до відповідної мінералогічної та петрографічної літератури.

С.3.2 Силікати

Муліт $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ та віллеміт Zn_2SiO_4 широко зустрічаються у вигляді волокнистих, голчастих або стовпчастих окремих кристалів або у вигляді повстоподібних, частково сферолітних кристалітів у мінеральних фазах у кам'яних глинах, порцеляні, шамоті, а також у кремнеземній та високоглиноземистій вогнетривкій цеглі після використання на цинкоплавильних заводах та мартенівських печах.

Силіманіт Al_2SiO_5 та джумортъерит $\text{Al}_7\text{O}_3(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3$, як волокнисті різновиди, зустрічаються лише в сировині, що використовується для виробництва високоглиноземистої вогнетривкої цегли.

Псевдоволластоніт CaSiO_3 зустрічається у вигляді стовпчастої волокнистої форми в керамічних глинах, шлаках доменних печей, зварювальних електродах та як розсклювальний елемент у натрієво-вапняному склі.

Численні представники групи цеолітів, зокрема широкопористі тектосилікати з кільцевими $\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Кубічні цеоліти фожазит $(\text{Na}_2,\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, еріоніт $(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)_{1,5}-(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72})\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ та морденіт $(\text{Ca},\text{K}_2,\text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ часто демонструють волокнисту структуру. Зазвичай використовуються промислово синтезовані цеоліти, оскільки тоді можна точніше контролювати властивості матеріалу.

С.3.3 Сульфати

Фіброзні сульфати є поширеними. Ангідрит CaSO_4 міститься в розчині, в бетоні після впливу розчинів сірчаної кислоти та сульфатів, а також у золі-виносі. Гіпс $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ міститься в штукатурці та скульпторному гіпсі після змішування з водою, а також в інших будівельних матеріалах. Етрингіт $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ зустрічається як зв'язуючий агент у високоглиноземистих цементах. Гідратований трикальцій алюмінат у цих цементах реагує з розчинами сульфатів, утворюючи пучки голчастих волокон етрингіту, як нові утворення в гідратованій золі бурого вугілля та як атласно-білі пігменти-наповнювачі в папері. Епсоміт $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та мірабіліт $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ зустрічаються у вигляді "цвітіння" у ґрунті, а останній також у кладці.

С.3.4 Промислові кристалічні волокна

Попит на високоефективні композитні матеріали, армовані волокном, постійно зростає. Оскільки властивості натуральних волокон не задовольняють промислові вимоги, було розроблено велику кількість синтетичних неорганічних волокон.

Ці волокна є або полікристалічними, кожне з яких складається з великої кількості менших волокнистих кристалів, орієнтованих в одному напрямку, або кожне являє собою монокристалічний вус, який виріс у волокно в результаті привілейованого напрямку, зазвичай спіральної дислокації.

Полікристалічні волокна зазвичай мають стовпчасту форму з дрібноструктурованою поверхнею, подібною до поверхні вихідного матеріалу, що використовується для виробництва. Монокристалічні волокна (віскери) мають переважно плоску форму з багатокутним поперечним перерізом. Приклади синтетичних неорганічних кристалічних волокон наведено в таблиці С.2.

С.3.5 Аморфні волокна

Аморфні неорганічні волокна, які також називають «штучними склоподібними волокнами», виготовляються в процесі плавлення. Основними складовими розплаву є силікати, як показано в діапазонах складів у [таблиці С.3](#). У [таблиці С.4](#) наведено типові діаметри волокон та класифікацію відповідно до типу використаної сировини.

Нитки розплавленого матеріалу, які охолоджуються з різною швидкістю, тверднуть, утворюючи склоподібні волокна. Волокна зазвичай мають круглий поперечний переріз і безструктурну, гладку поверхню.

Процес механічного витягування, що використовується для виробництва текстильних скловолокон, зазвичай дає волокна, які мають постійний діаметр по всій своїй довжині. Нетекстильні скловолокна, виготовлені за допомогою таких процесів, як відцентрове видування, можуть мати нерівномірну товщину волокон з краплеподібними потовщеннями, але ці матеріали також можуть містити дуже тонкі волокна діаметром менше 1 мкм. Нетекстильні скловолокна включають скловату, шлакову вату, мінеральну вату та керамічну вату.

Таблиця С.2 - Синтетичні неорганічні кристалічні волокна

	Діаметр волокна, мкм	Морфологія	Спосіб виробництва
Вуглець/графіт	від 5 до 10	стовпчастий	мікрофібриляція орієнтованих поліакрилонітрильних або целюлозних волокон карбонізацією або графітизацією
Бор	100	стовпчастий	осадження бору у вигляді структури «кукурудзяного качана» на вольфрамовому осерді діаметром 12 мкм
Карбід бору (B ₄ C)	Від 1 до 25	площинний	реакція первинного вуглецевого волокна з трихлоридом бору та воднем
Нітрид бору (BN)	від 4 до 8		реакція первинного волокна B ₂ O ₃ з аміаком
Глінозем (α-Al ₂ O ₃)	від 3 до 9		утворення α-Al ₂ O ₃ з полімерної гель-фази в азоті при 100 °C
Карбід кремнію (SiC)	від 2 до 8		Целюлозні волокна, просочені SiO ₂ , піролізуються та перетворюються на SiC в захисній газовій атмосфері

Цирконій (ZrO ₂)	від 3 до 6	стовпчастий	целюлозні волокна, просочені сіллю цирконію, піролізуються, а вуглець видаляється
Вольфрам	12		переважно процеси спікання
Сталь (аустенітна)	12		процес витягування пучками з пластичною матрицею (мідь) або процес витягування розплавом у скляній матриці
α-оксид алюмінію (α- Al ₂ O ₃) α-оксид алюмінію (α- Al ₂ O ₃)	від 0,5 до 10 від 50 до 100	площинний стовпчастий	осадження з розплаву в газовій фазі процес
α-SiC β-SiC	від 0,5 до 10 від 0,5 до 10		осадження з парової фази на дрібнодисперсний лантан розкладання метилтрихлорсилану у водні та осадження на вуглець
Гексатитанат калію K ₂ Ti ₆ O ₁₃	від 0,2 до 1		кристалізація розплаву

Таблиця С.3 – Склад синтетичних неорганічних аморфних волокон (приклад)

Компонент	Текстильне скло	Ізоляційне скло	Кам'яні волокна	Шлакові волокна	Керамічні волокна
SiO_2	від 54 до 74	від 48 до 63	від 45 до 53	≈ 41	від 45 до 52
Al_2O_3	від 0 до 25	від 3 до 9	від 6 до 13	≈ 12	від 42 до 51
B_2O_3	від 0 до 22	від 0 до 6			від 0 до 1
Fe_2O_3	від 0 до 5	від 3 до 14	від 5 до 8		від 1 до 16
FeO		від 0 до 4	від 1 до 7	≈ 1	
CaO	від 0 до 17	від 7 до 28	від 11 до 30	від 37 до 40	від 0 до 3
MgO	від 0 до 6	від 32 до 38	від 3 до 10	≈ 4	від 0 до 5
BaO	від 0 до 1	від 0 до 25			
ZrO_2	від 0 до 16				від 0 до 3
TiO_2	від 0 до 2	від 0 до 2	5 до 2	$\approx 0,4$	від 0 до 6
MnO		від 0 до 5	6 до 5	$\approx 0,5$	
P_2O_5		від 0 до 6	від 0 до 1	$\approx 0,3$	
CaS				від 0 до 1	
Li_2O	від 0 до 1				
K_2O	від 0 до 8	від 8 до 36	$\approx 1,3$	$\approx 0,4$	від 0 до 3
Na_2O	від 0 до 13	від 4 до 14	$\approx 2,4$	від 2 до 14	від 0 до 7
S				$\approx 0,4$	
F				$\approx 0,4$	

Таблиця С.4 – Сировина, що використовується у виробництві синтетичних неорганічних, аморфних волокон

Клітковина	Діаметр мкм	Джерело
Скловолокна	від 0,15 до 35	Природні мінерали або гірські породи
Кам'яні волокна	від 0,3 до 14	Природні мінерали або гірські породи
Шлакові волокна	від 0,4 до 5	Металургійні або неметалургійні шлаки
Керамічні волокна	від 0,2 до 10	Розплави переважно глинозему та кремнезему
Кварцові волокна	Від 1 до 10	Чисті кварцові розплави
Скловолокна з кремнію	<5 до 10	Вилугування та термічна обробка алюмінієво-боросилікатного скла