

На правах рукописи

МАЛОВА Юлия Германовна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОВОЛОКОН ИЗ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ БАЗАЛЬТОВОГО СОСТАВА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2010

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Базальтовые волокна превосходят традиционные теплоизоляционные и температуростойкие вещества, такие как обычное стекловолокно и асбест, не только по целому ряду эксплуатационных свойств, но и по экологичности производства. Согласно ГН 2.2.5. 1313-03 «ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны», введенному с 15.06.03 г. Постановлением ГГСВ РФ от 30.04.03 г., асбесты, асбестоподобные пыли, пыли природных минеральных веществ при содержании в них асбеста в разных процентных соотношениях являются *канцерогенами фиброгенного действия*. Поэтому актуальна замена хрупких асбестосодержащих материалов на эластичные материалы из базальтового волокна. С целью создания на их основе материалов с разнообразными свойствами актуально детальное физико-химическое исследование фазово-элементного состава исходных алюмосиликатных систем и его влияние на свойства получаемых каменных волокон.

Базальтовые волокна обеспечивают минимальный экологический рюкзак (по терминологии Э. Вайцеккера [1]), который составляет 1:1,2 (при получении единицы сырья необходимо переработать 1,2 единиц породы). Например: экологический рюкзак для асбеста составляет 1:5 а, у золота и платины – 1:350000.

Несмотря на высокие эксплуатационные свойства базальтовых ват и непрерывных волокон и привлекательность применения изделий на их основе, рынок спроса этих веществ заполнен только на 25 %. Поставщиками являются зарубежные производители, теснящие российские компании на рынке, *что связано с недостаточностью научного обеспечения отечественного базальтового производства:*

1. Сведения о физико-химических свойствах каменных волокон на микроуровне устарели, а на наноуровне вообще отсутствуют.
2. Взаимопревращения зарядовых форм железа в алюмосиликатах базальтового состава исследовалось методически неверно, без применения мессбауэровской спектроскопии, которая определяет не только зарядовое состояние элемента, но и его координацию, а также наличие оксидных ферромагнитных фаз в исходных системах. Мокрый силикатный анализ завышает содержание железа(III), а рентгенофлуоресцентный анализ дает только общее содержание этого элемента. Между тем определение зарядового состояния железа важно, так как железо(II) является модификатором стекла (разрыхляет сетку) а железо(III), в тетраэдрической позиции – сеткообразователь.

3. Проблемы пригодности природных базальтовых систем для производства каменной ваты на уровне анализа минеральных фаз до недавних пор не поднимались. Для входного контроля сырья используется обычный элементный силикатный анализ.

Тематика диссертации соответствует составу критических технологий федерального уровня [2]: керамические и стекломатериалы; новые виды армирующих элементов (нитевидных кристаллов, волокон, микросфер, дисперсных частиц).

Основной **целью исследования** стало детальное изучение физико-химических явлений в процессах аморфизации конденсированных систем базальтового состава (выявление состояний: аморфное, кристаллическое и зарядовых форм железа; идентификация свойств поверхности волокон) и зависимости их от состава и структуры прекурсоров и от особенностей процессов получения конечных продуктов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение сложных систем (компонентность, множественность фаз, свойства поверхности), каковыми являются базальтовые стекла, с помощью комплексного применения современных методов неразрушающего физико-химического анализа;
- исследование данных о наноструктуре поверхности и объема волокон;
- выявление влияния факторов физико-химических процессов на указанные свойства;
- выработка критериев экспресс-оценки пригодности базальтовых систем для процессов получения из них волокон;
- оценка возможности вовлечения в производство волокна новых месторождений пород базальтового состава.

Научная новизна.

- особенностью методического подхода является применение ряда *неразрушающих методов* физико-химического фазово-элементного анализа минеральных волокон (рентгенофазовый и микронзондовый анализы, мессбауэровская спектроскопия, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов, различные виды микроскопий), что позволило получить объективные данные о фазовых и структурных соотношениях в исследуемых объектах;
- впервые проведено сравнительное исследование структур волокон в нанометровом диапазоне; предложен количественный макрокритерий структурной неоднородности каменных волокон – фрактальная размерность;
- впервые с помощью мессбауэровской спектроскопии установлен факт изменения зарядовых форм железа на различных стадиях получения волокон, а именно частичного перехода железа(II) до железа(III) на платино-родиевых фильерах в «дуплекс-процессе». Ранее (по литературным данным) этот процесс не контролировался.

Практическая значимость работы.

Для переработки в «дуплекс-процессе» для получения непрерывного и/или сверхтонкого стекловолокна рекомендуются системы базальтового состава, не содержащие железо-магниевого ортосиликатов (оливинов). Также выявлена необходимость предварительной магнитной сепарации исходных систем для отделения железо-титановых шпинелей (титаномагнетита).

Результаты оценки наноструктурированности могут быть использованы для целей оптимизации процессов получения базальтовых волокон.

На основе литературных данных и оригинального авторского материала предложен способ экспресс-оценки пригодности систем базальтового состава для получения каменных волокон.

Кроме того, прямая переработка природных систем без химического разделения отдельных компонентов является одним из способов энергосбережения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментально установлено наличие реликтовой и приобретенной кристалличности в каменных стекловолокнах. Структурная неоднородность такого рода обусловлена, во-первых, гетерофазностью исходных алюмосиликатных систем базальтового состава (прекурсоров), часть из которых плавится выше температуры нагрева расплава; во-вторых, частичной кристаллизацией расплава, которая происходит в процессе закалки стекловолокна.

2. Обнаружено, что причиной частичного перехода Fe(II) в Fe(III) в образцах стекла базальтоволокноного производства («дуплекс-процесс») является окисление на платино-родиевых фильерах.

3. Установлены наноразмерные дефекты поверхности и объема базальтовых волокон, вызванные наличием алюмосиликатных кластеров от 1 до 30 нм. Найдены их фрактальные размерности по данным малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения.

4. Предложена методика экспресс-оценки пригодности природных базальтовых систем для получения каменного волокна с использованием комплекса рентгенофазового и дифференциально-термического анализов.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта: совместный Грант РФФИ и Правительства Хабаровского края № 01-03-09630.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены и доложены: на XIII Annual V.M. Goldschmidt Conference, Kurashiki, Japan, 2003; IV Национальной конференции по

применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов, Москва, 2003; научно-практические конференции Некоммерческого партнерства «Базальтовые технологии», Пермь-2003, Казань-2005; V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 2004; IX Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применение», Екатеринбург, 2004.

Публикации.

Основное содержание диссертации изложено в 5 публикациях, в том числе в трех, соответствующих перечню ВАК.

Структура и объем работы.

Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 38 рисунков и 19 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), описания методов исследований и образцов (гл. 2), описания полученных результатов и их обсуждения (главы 3-6), выводов, списка литературы из 263 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность выбранной темы и задачи исследований. Мировое производство минеральной ваты составляет по экспертным оценкам 5 млн. тонн в год. Непосредственно на рабочих местах с минеральной ватой соприкасается около 0,5 млн. рабочих в разных странах, что оправдывает постановку вопроса о безопасности минеральных волокон для человека при вдыхании. Магматические породы группы базальта представляют собой перспективный и практически неисчерпаемый источник сырья для подобных производств.

В главе 1 проведен аналитический обзор публикаций по исследованию минеральной ваты и общая характеристика используемых технологий получения базальтового стекловолокна. Анализ литературного обзора показал, что в классической взаимосвязи «*состав – структура – технология – макросвойства (эксплуатационные)*» не уделено должного внимания исследованиям влиянию состава и структуры на макросвойства получаемых веществ. В частности, зарядовые формы железа исследованы без применения мессбауэровской спектроскопии. Отсутствуют сведения о качестве поверхности стекловолокна.

В главе 2 приведены характеристики исследованных образцов, основные методики их изучения. Базальты – разновидность вулканических пород, являющаяся алюмосиликатными физико-химическими системами. В состав базальтов также входят железо, магний, кальций, титан, натрий, калий, фосфор. Эти элементы являются

породообразующими и обуславливают фазовый состав пород. Химический состав этих систем может меняться в широких пределах. Так, содержание оксида кремния характеризует кислотность пород и меняется в базальтах от 40 до 55 %.

Минеральные формы базальтов зависят от элементного состава и условий кристаллизации базальтовой системы (Р–Т условия, скорость кристаллизации фаз, скорость охлаждения и др.). В свою очередь, от фазового состава зависит возможность достижения однородности вторичного базальтового стекла. Первичными минералами базальтов являются пироксены, плагиоклазы, оливины, рудные минералы, реже – амфиболы в различных сочетаниях. В качестве акцессорных (сопутствующих) фаз присутствуют сложные оксиды, например, феррошпинели. Измененными фазами по габбро и базальту являются слоистые гидросиликаты – хризотил, тальк и др. Помимо химического состава, важен фазовый состав исходных алюмосиликатных систем. Таким образом, многоэлементность и многофазность систем и их вариации в широких пределах затрудняют выбор единых параметров физико-химических процессов для переработки различных базальтов в волокно.

Для определения характеристик алюмосиликатных систем габбро-базальтовой группы и минеральной ваты была изучена коллекция исходных образцов базальтов (3 месторождения) и волокна различных производителей. Образование каменных стекловолокон происходит в результате закалки высокотемпературной жидкости следующими способами: дутьевыми (пародутьевой, воздуходутьевой, газодутьевой, фильерно-дутьевой), механическими (центробежное диспергирование: центробежно-дисковые и центробежно-валковые), комбинированными (центробежно-дутьевые, центробежно-фильерные). В данной работе изучались волокна, полученные фильерно-газодутьевым способом и центробежным диспергированием. Образцы были отобраны на четырех российских производствах и получены в представительствах иностранных компаний. В работе исследовалось более 30 систем.

Суть «**дуплекс-процесса**», применяющегося на Дмитровском заводе теплоизоляционных изделий (Московская обл.) и на ОАО Хабаровский завод «Базальт-ДВ» заключается в следующем. Исходной системой для получения базальтового супертонкого волокна (БСТВ) является базальтовая крошка размером фракций 3 – 15 мм, которая поступает в печь, где при температуре 1400 – 1500°C происходит плавление газовой горелкой в течение нескольких часов. Расплав через фильеры питателя под действием собственного веса вытягивается в виде непрерывной нити, диаметром 100-250 мкм. Назначение питателя – формировка непрерывных первичных нитей из жидкости. Питатель состоит из платино-родиевой фильерной пластины с сотнями отверстий диаметром до 2,4 мм, заключенной между двумя холодильниками. Для

прохождения расплава через фильеры питателя, последний нагревается электрическим током до температуры 1300. Образованные на питателе первичные нити вытягиваются и подаются на раздув.

Особое внимание было уделено изучению структуры минеральных волокон на атомно-молекулярном уровне при комплексном применении **неразрушающих методов фазово-элементного анализа** (б): рентгенофазовый анализ, мессбауэровская спектроскопия, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (в центре коллективного пользования РФФИ в Институте кристаллографии РАН) и нейтронов (дифрактометр «Мембрана-2» ПИЯФ РАН), а также оптической и электронной сканирующей микроскопии. Одной из задач работы был **поиск структурного критерия качества** волокон.

В главе 3 рассматривается влияние фазового состава исходных алюмосиликатных систем на степень кристалличности каменного волокна. В частности, отличия базальтов даже одного месторождения по фазово-элементному составу. Делать заключения о пригодности месторождений для прямого (без корректирующих добавок) производства каменной ваты можно только после предварительного фазово-элементного опробования.

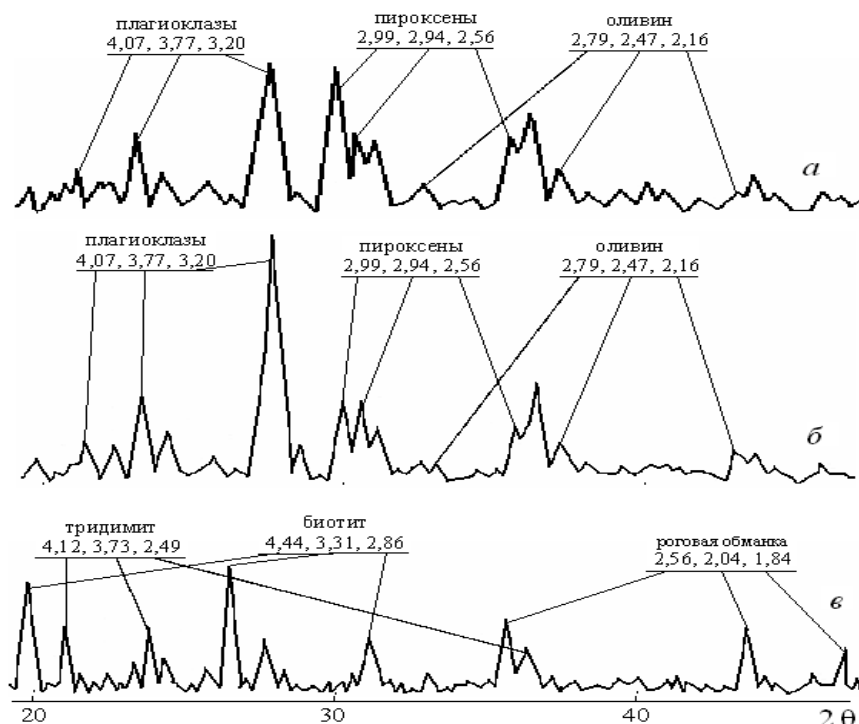
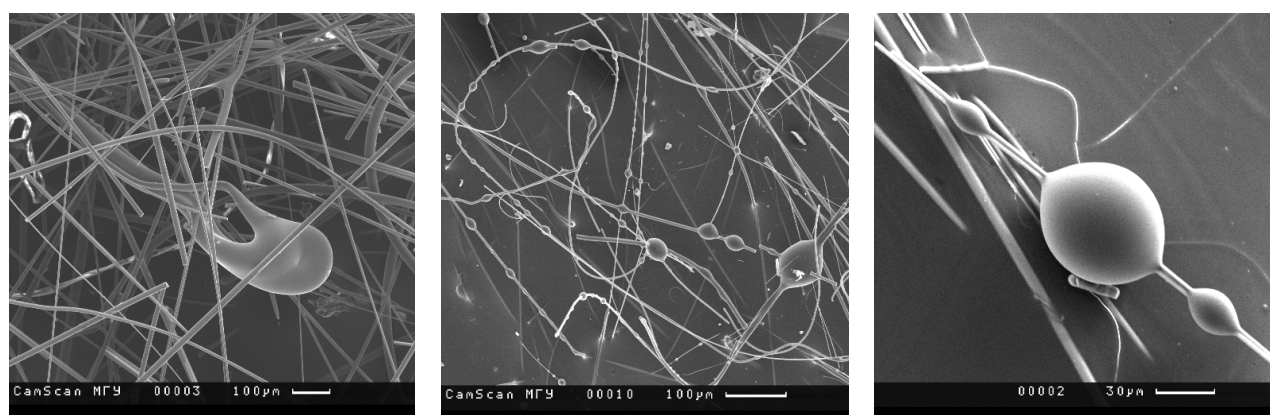


Рис. 1. Дифрактограммы исходных алюмосиликатных систем базальтового состава:
а – базальт Свягинского месторождения (плагноклазы – битовнит $0,2\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_8] \cdot 0,8\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, лабрадор $0,4\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_8] \cdot 0,6\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$; пироксены – авгит $\text{CaFeMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, диопсид-геденбергит $\text{CaMgFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$; оливин $\text{MgFe}[\text{SiO}_4]$);
б – базальт Холдаминского месторождения, (фазовый состав тот же, со следами вторичных фаз хризотила $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и талька $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$);
в – измененный базальт Холдаминского месторождения (роговая обманка – $(\text{NaK})\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, биотит – $\text{K}(\text{MgFe})_6(\text{SiAlFe})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тридимит – SiO_2 , следы хризотила и талька).

Для этого достаточно *рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического анализ* (ДТА), которые дают исчерпывающую картину *степени измененности* системы по фазам. Измененные вторичные фазы являются как правило гидроксил- и водосодержащими, что приводит к выделению обильной пены при плавлении шихты в печах и нарушению теплового режима процесса плавления. В рамках работы исследовались образцы исходных алюмосиликатных систем базальтового состава Свягинского и Холдаминского месторождения (разные точки отбора). Рентгенофазовые исследования проб сразу показали значительную измененность части образцов из зоны оловорудной минерализации (см. рис. 1 в).

Полученные дифрактограммы дополнили известные ранее данные дифференциального термического анализа. Комбинацию этих двух методов предлагается использовать для экспресс-оценки месторождений. Помимо химического состава, важен фазовый состав исходных алюмосиликатных систем.

Оптическая и сканирующая электронная микроскопии дают картину макроструктуры каменной ваты, представленную небольшим числом основных типов объектов (рис. 2): отдельные округлые капли размером до десятка микрометров; отдельные линейные волокна постоянного диаметра с обломленными концами длиной от микрометров до нескольких миллиметров; волокна, сросшиеся по длине; изогнутые волокна переменной толщины; гантели различных размеров; волокна разветвленными пучками. Практически отсутствуют объекты обломочной формы, возникающей при дроблении, что свидетельствует об их эффективной гравитационной сепарации на стадии переноса ваты газовым потоком, а также о главенствующей роли сил поверхностного натяжения в процессе формирования ваты.



a

б

в

Рис. 2 Электронномикроскопические снимки волокон в обратно-рассеянных электронах: *a* – образец ОАО «Судогское стекловолокно»; *б* – образец ЗАО «Дмитров-Стекло»; *в* – образец фирмы «Pаgос».

Кристалличность минеральных волокон также исследовалась методом **рентгенофазового анализа**, который показал, что все исследованные образцы волокна состоят из аморфной фазы (стекла), за исключением микролитов, имеющих кристаллическую структуру плагиоклаза-лабрадора ($0,4\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_8] \cdot 0,6\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$), тридимита (SiO_2) и неидентифицируемых кристаллических фаз (рис. 3).

В волокнах образца 1 в с помощью **микронзонда** обнаружены капли восстановленного железа, образующегося в ходе дуплекс-процесса на этапе от фильер до раздува. Механизм восстановления железа из железосодержащих фаз базальтового расплава, связан с присутствием CO в атмосфере плавильной печи.

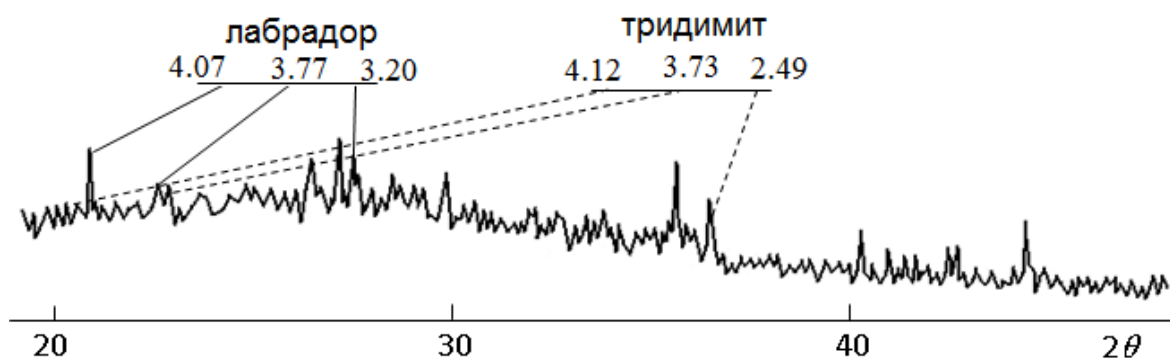


Рис. 3 Образец 1 в. Вата (микролиты *лабрадора* $0,4\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_8] \cdot 0,6\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и *тридимита* – SiO_2)

По данным **оптической микроскопии** можно констатировать, что стекло однородно и равномерно раскристаллизовано, что возможно в режиме равномерного остывания расплава. Присутствие единичных реликтовых зерен оливина ($\text{MgFe}[\text{SiO}_4]$), имеющего высокую температуру плавления, может свидетельствовать о неполном его расплавлении по кинетическим причинам. Для *полной* оценки пригодности месторождения горных пород для производства волокон необходимо геолого-технологическое картирование с применением современных методов фазового анализа исходных систем.

В главе 4 представлены результаты мессбауэровских исследований, в которых обнаружен факт частичного окисления Fe(II) в образцах стекла базальтоволоконного производства (дуплекс-процесс) после прохождения платиновых фильер. Этим же методом обнаружено присутствие титаномагнетитов и магниезиального оливина в технологических образцах на разных стадиях базальтоволоконного производства. Эти примеси являются причиной ухудшения качества стекловолокна в «дуплекс-процессе».

На скорость охлаждения растворов базальтового состава влияет содержание железа. Его наличие способствует большему поглощению электромагнитного излучения в инфракрасном диапазоне по сравнению с безжелезистыми силикатными растворами,

обычными в стеклопроизводстве. Результат – скорость затвердевания базальтовых расплавов в 1,5-2 раза ниже по сравнению с безжелезистыми при прочих равных условиях.

Химическая форма железа в исходной системе также влияет на стеклообразующие свойства этой системы в целом. Железо(II) в высокотемпературном силикатном растворе разрушает кремний-кислородные комплексы, а железо(III) в тетраэдрах является стеклообразователем. Исследовались образцы 1 а, 1 б, 1 в (см. рис. 4). В таблице 1 приведен состав образцов и данные мессбауэровской спектроскопии.

Таблица 1

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁻	ппп	Σ
1 а, общий анализ	48,95	1,90	15,42	5,38	7,36	0,09	5,39	9,01	3,71	0,87	0,55	0,00	0,94	99,56
1 а, МС				Fe ³⁺ / Fe _{общее} , ± 5 % = 25,2										
1 а, химанализ				Fe ³⁺ / Fe _{общее} , ± 1 % = 39,49										
1 б, общий анализ	51,30	1,90	16,52	8,99	3,56	0,37	3,42	9,06	3,03	1,56	0,10	0,65	0,04	100,50
1 б, МС				45,0										
1 б, химанализ				71,9										
1 в, общий анализ	51,35	1,85	16,72	8,90	3,65	0,27	3,52	8,06	4,03	1,06	0,60	0,55	0,02	100,58
1 в, МС				50,3										
1 в, химанализ				70,9										

С помощью мессбауэровской спектроскопии осуществлялась идентификация степени окисления и соотношение зарядовых форм железа в образцах. Спектры представлены на рисунке 4 (изомерный сдвиг относительно α-железа). Параметры мессбауэровских спектров приведены в табл. 2. Отметим, что силикатный химический анализ, как обычно, завышает содержание железа(III) в образцах.

В данной работе установлено, что ионы Fe(II) во всех образцах находятся в тетраэдрической координации, а ионы Fe(III) в октаэдрической координации по кислороду. В образцах после прохождения платиновых фильер (рис. 4, б) содержание железа в форме Fe(III) в два раза больше, чем в охлажденном расплаве (рис. 4, а).

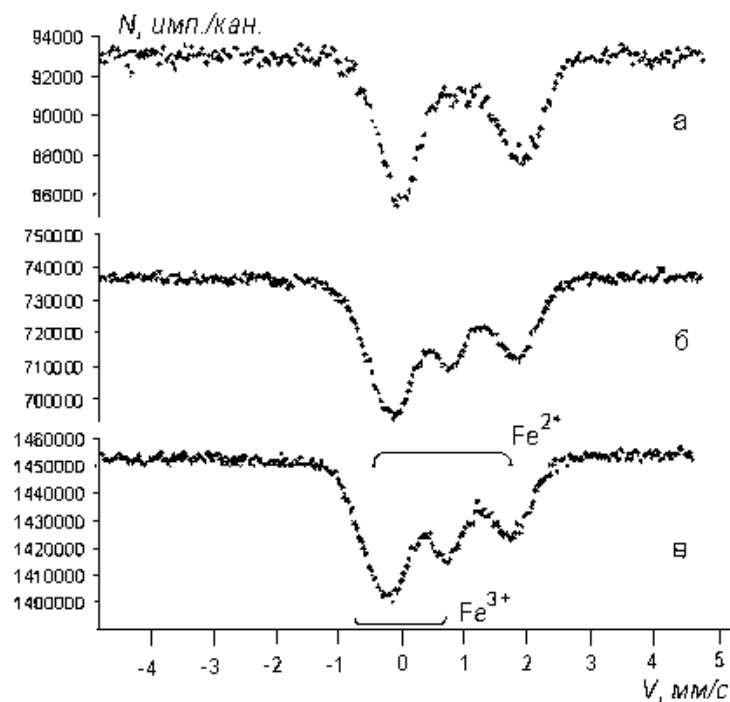
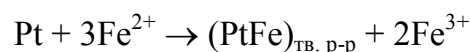


Рис. 4. Мессбауэровские спектры образцов 1 а, 1 б, 1 в: а – расплав в тигле; б – фильерные нити для ткани; в – тонкая минеральная вата после раздува.

Таблица 2

Образец	Изомерный сдвиг, ± 0,05 мм/с		Квадрупольное расщепление ± 0,10 мм/с	
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)
1 а	0,81	0,40	1,86	1,42
1 б	0,85	0,42	1,90	1,39
1 в	0,88	0,45	1,81	1,41

Таким образом, впервые в *прямом* эксперименте обнаружен переход железа(II) в железо(III) на платино-родиевых фильерах в процессе формирования волокон предположительно по реакции диспропорционирования (фильеры разрушаются; в безфильерных технологиях этот факт не обнаруживается – влияние кислорода исключается):



Базальтовое сырье, химический состав которого приведен в табл. 3, содержит примеси оливина $(\text{MgFe})[\text{SiO}_4]$ и титаномагнетита $(\text{Fe})[\text{FeTiO}_4]$. Оба минерала плавятся при температурах, превышающих температуру нагрева расплава в печах (1450-1500 °С) при «дуплекс-процессе», а именно, магнезиальный оливин в зависимости от содержания магния в пределах 1600-1750 °С и титаномагнетит ~ 1540 °С. Таким образом, эти минеральные фазы могут быть ответственны за реликтовую кристалличность базальтовых стекловолокон, что ухудшает их качество за счет нарушения однородности материала.

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	ппп	Σ
1	48,95	1,90	15,42	5,38	7,36	0,09	5,39	9,01	3,71	0,87	0,55	0,00	0,94	99,56
9 а	41,65	2,42	12,46	5,63	6,53	0,08	14,06	9,68	4,13	1,57	1,13	1,01	1,06	100,41

В мессбауэровских спектрах исходного сырья (образец 1, табл. 3) обнаружены секстеты титаномагнетита (рис. 5 а), в сырье завода «Базалит ДВ» (из Свягино) дублет магнезиального оливина, образец 9 а (рис. 6 а) и секстет титаномагнетита (рис. 5 б).

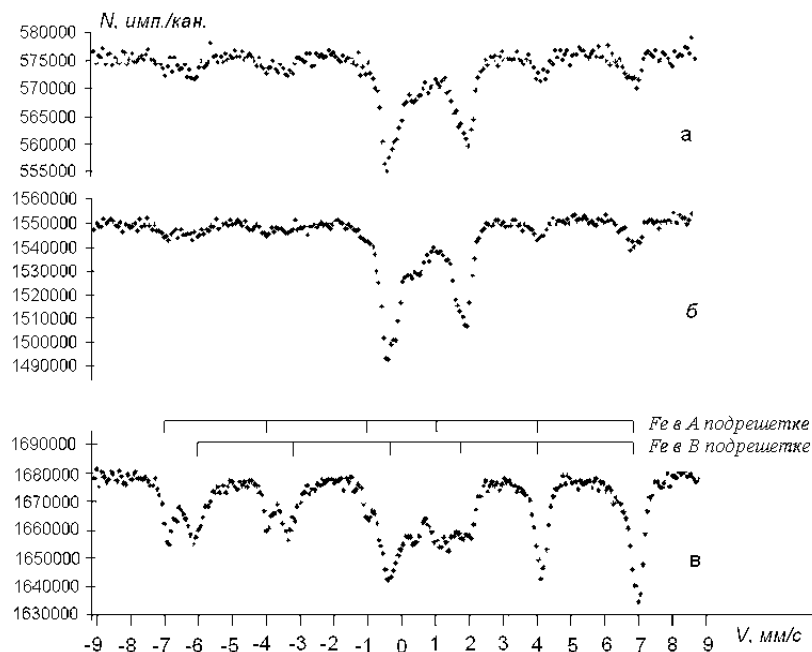


Рис. 5. Мессбауэровские спектры исходных базальтов: а – образец 1; б – образец 9 а; в – магнитная фракция образца 1.

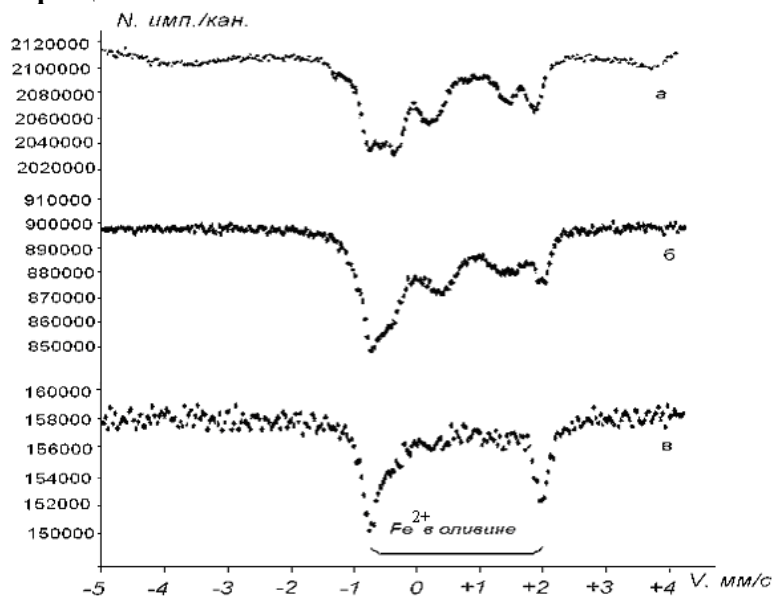


Рис. 6 Мессбауэровские спектры образцов ОАО «Базалит ДВ»: а – образец 9 а, центральная часть спектра; б – образец 9 б, застывший расплав в тигле; в – образец 9 в, осадок расплава в тигле.

Следовательно, наличие нерасплавившихся кристаллов этих минералов действительно должно сказываться на качестве стекловолокна, в частности, при

производстве непрерывных волокон. На рисунке 5 в приведен мессбауэровский спектр магнитной фракции исходного сырья (ЗАО «Дмитров-Стекло») для определения параметров сверхтонкого расщепления спектра титаномагнетита. Мессбауэровские параметры образцов приведены в таблице 4 (изомерный сдвиг относительно α -железа).

Таблица 4

Спектр		Изомерный сдвиг, $\pm 0,05$ мм/с	Квадрупольное расщепление, $\pm 0,10$ мм/с	$H_{\text{эф}}$, ± 5 кЭ	Парциальный спектр Fe
Рис. 1 в	А подрешетка	- 0,05	-	495	в титаномагнетите
	В подрешетка	0,00	-	460	
Рис. 2 а		1,15	2,92	-	в оливине
Рис. 2 б		1,19	2,96	-	-«-
Рис. 2 в		1,14	2,93	-	-«-

В мессбауэровских спектрах застывшего расплава в тигле (рис. 6 б) и осадка расплава сырья (рис. 6 в) обнаружен характерный дублет квадрупольного расщепления Fe(II) (2,96 мм/сек) кристаллов оливина (ближе к форстериту). Это указывает на недостаточность температуры плавления в печах для качественной переработки оливинового базальта в стекловолокно. Наноразмерные кристаллы оливина, скорее всего, остаются в расплаве после прохождения через фильтры. Из-за ограничения чувствительности мессбауэровской спектроскопии по фазе (5 %) они могут не обнаруживаться в волокне, полученном этим методом. Рентгенофазовые исследования также могут не замечать эту фазу в количествах менее 5 %.

Таким образом, для переработки в «дуплекс-процессе» для получения стекловолокна с заданными свойствами (непрерывное, сверхтонкое) рекомендуются базальты, не содержащие оливина ((MgFe)[SiO₄]). Также необходима предварительная магнитная сепарация сырья для отделения титаномагнетита ((Fe)[FeTiO₄]).

В главе 5 приведены результаты исследований наноструктур образцов стекловолокна, полученных по различным технологиям, с помощью малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения.

Особенностью постановки данной работы явилось исследование образцов рентгеноаморфного материала, состоящего из волокон и относительно небольшой доли неволоконистых включений базальтового состава с высокой степенью дисперсности системы. За счет эффективного диспергирования силикатного расплава получается стекловолоконный материал с высоким значением удельной поверхности. Анализ данных по малоугловому рассеянию нейтронов показывает, что степенной закон для интенсивности рассеянного излучения может объясняться шероховатостью и открытой пористостью поверхности образцов, имеющей фрактальный характер в определенном диапазоне размеров.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов на дифрактометре «Мембрана» исследованы базальтовые волокна в диапазоне переданных импульсов (векторов рассеяния) $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = (0,04 - 0,8) \text{ нм}^{-1}$ при комнатной температуре. В измерениях использован пучок тепловых нейтронов с длиной волны $\lambda = 0,3 \text{ нм}$ (ширина спектра $\Delta\lambda/\lambda = 0,3$). Рассеянные нейтроны регистрировались детектором (41 канал), перекрывавшем область углов рассеяния $\theta = \pm (2 - 40) \cdot 10^{-3} \text{ рад}$.

Чтобы оптимально задать условия эксперимента, предварительно была рассчитана рассеивающая способность материалов, определена плотность длины когерентного рассеяния базальтов $K = \Sigma(B_i/V_i)\varphi_i = \rho\Sigma(B_i/M_i)w_i$ по элементному составу образцов и макроскопической плотности ($\rho \approx 3,0 \text{ г/см}^3$). Здесь B_i , V_i , φ_i – ядерные длины рассеяния, объемы и объемные доли молекул оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO , MgO и др.) в составе базальтов, а w_i – массовые доли молекул, M_i – массы молекул. Масса образцов $M \approx 0,3 \text{ г}$ выбрана таким образом, чтобы исключить эффекты многократного рассеяния. Волокна заполняли объем $5 \times 6 \times 60 \text{ мм}^3$. Величина пропускания прямого пучка (трансмиссия) была высокой и составляла $T_R \approx 0,94$. Волокна рассеивают нейтроны в основном в области малых углов ($\theta \leq 1^\circ$). Важно, что рассеяние от указанных дефектов имеет в каждом случае характерную зависимость от импульса: $I(q) \approx \text{const}$ для точечных дефектов, в случае отдельных дислокаций и групп $I(q) \sim 1/q^{Df}$, где $2 \leq Df \leq 3$. Для границ работает степенной закон $I(q) \sim 1/q^D$ с более высоким показателем $3 < D \leq 4$, связанным с фрактальной размерностью поверхности $D = 6 - D_S$. Закон рассеяния $1/q^{6-D_S}$ получается в результате асимптотического разложения Фурье-интегралов, определяющих поведение сечения при больших импульсах, когда видно в основном рассеяние от поверхности, а форма частицы уже не имеет значения.

Для гладкой границы размерностью $D_S = 2$ получаем асимптотику рассеяния порода $I(q) = A/q^4$, где параметр A пропорционален полной площади поверхности всех рассеивающих границ образца.

В дальнейшем эти интенсивности нормировались на данные для стандартного образца (1мм – слой H_2O), для которого точно известно сечение рассеяния в широком диапазоне длин волн нейтронов. Таким образом, были получены абсолютные сечения на единицу объема (см^3) и массы (г) образца, что мы использовали для расчета площади поверхности образцов. Экспериментальные результаты показаны на рисунке 7.

Характерные величины показателя D определяют тип фрактала. В данном случае образцы на пространственных масштабах $R \sim 1/q \sim 1 - 30 \text{ нм}$ имеют свойства поверхностного фрактала (размеры волокон ваты следующие: диаметр – микроны, длина – миллиметры), следовательно, рассеяние нейтронов происходит

преимущественно на микронеоднородностях внешней поверхности волокон. Сравнение геометрических оценок (приближение гладкой поверхности волокон) и реальных величин (данные рассеяния) позволяет судить о качестве поверхности волокон.

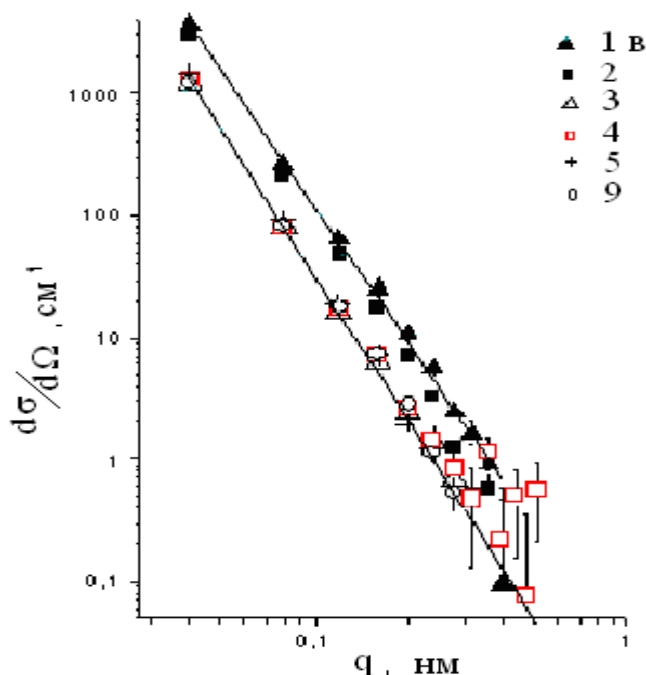


Рис. 7. Экспериментальные результаты измерения интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов для исследуемых образцов.

Параметры аппроксимации S и D приведены в таблице 5.

Таблица 5

Образец	1, в	2	3	4	5	9
масса, z	0,294	0,298	0,296	0,292	0,297	0,292
T_R	0,930	0,929	0,879	0,879	0,936	0,936
S , отн.ед.	0,64 $\pm 0,05$	0,384 $\pm 0,027$	0,122 $\pm 0,006$	0,090 $\pm 0,009$	0,120 $\pm 0,009$	0,127 $\pm 0,013$
D	3,73 $\pm 0,03$	3,83 $\pm 0,02$	3,90 $\pm 0,01$	4,02 $\pm 0,03$	3,97 $\pm 0,02$	3,89 $\pm 0,03$
D_S	2,27 $\pm 0,03$	2,17 $\pm 0,02$	2,10 $\pm 0,01$	1,98 $\pm 0,03$	2,03 $\pm 0,02$	2,11 $\pm 0,03$

Образцы имеют неидеальную (дефектную) поверхность с фрактальной размерностью. Для них параметр $D = 6 - D_S$ дает размерность поверхности $D_S \geq 2$. По Хаусдорфу D_S определяется путем измерения площади границы. Ее покрывают слоем кубиков со стороной r . Их число $n(r) = N_o / r^{D_S}$ растет с уменьшением r , где коэффициент N_o – нормировочный, $N_o = n(r = 1)$. Показатель D_S дает фрактальную размерность, показывающую, насколько поверхность дефектная, т. е. степень шероховатости. Для идеальной резкой границы, имеющей $D_S = 2$, площадь фрагмента поверхности радиуса R составит $S_R \sim R^2$, тогда как для фрактала площадь возрастает $S_F \sim R^{D_S}$. Постоянная S дает

оценку суммарной площади поверхности рассеивающих частиц. Теория рассеяния на поверхностных фракталах дает сечение $d\sigma/d\Omega$:

$$d\sigma/d\Omega = \pi K^2 \cdot N_0 \cdot \Gamma(5-D_S) \sin\left[\frac{\pi(D_S-1)}{2}\right] / q^{6-D_S},$$

где Ω - телесный угол, Γ - гамма функция.

Изученные образцы имеют неидеальную (дефектную) поверхность с фрактальной размерностью $D_S = 2,0 - 2,3$. Суммарная площадь поверхности образцов различается в 2 – 3 раза, что связано как с фрактальным показателем, так и с дисперсностью рассеивающих объектов.

В эксперименте выделены две группы образцов. В первой более многочисленной группе (обр. 3, 4, 5, 9, см. рис. 7 и табл. 5) фрактальная размерность $D_S = 2,0 - 2,1$ близка к предельной величине для резкой границы. Площадь поверхности у них примерно одинакова $S = 0,09 - 0,13$ (диаметры волокон должны быть близкими). Образцы второй группы (обр. 1 в и 2) имеют довольно развитую фрактальную поверхность $D_S = 2,2 - 2,3$ и при этом, по-видимому, сильно различаются по дисперсности (отношение $S_2/S_1 \sim 0,6$).

Использование метода малоуглового рассеяния нейтронов подтверждает существование микрогетерогенности базальтовой расплава, замораживаемой в поверхностных структурах стекол при быстром охлаждении. При образовании базальтовых волокон микрогетерогенность может возникать на этапе нагрева расплава выше температуры ликвидуса, либо при диспергировании и быстрой закалке вещества расплава. Вторая стадия, с учетом уменьшения площади поверхности и увеличения плотности, представляется предпочтительнее с энергетической точки зрения. Возможно, что быстрое охлаждение поверхностного слоя волокон является определяющим фактором, и степень негомогенности вещества волокон быстро убывает с глубиной.

Для интерпретации данных рассеяния представляется существенным, что образцы с наибольшими значениями фрактальной размерности (образцы 1 в, 2 и 9) получены в дуплекс-процессе, в ходе которого тонкие нити, образующиеся при пропускании расплава через пластину с фильерами, после охлаждения подвергаются вторичному диспергированию – раздуву скоростной струей высокотемпературного газа.

Трехмерная структура поверхности базальтовых волокон увеличивает удельную поверхность ваты и ее сорбционную емкость, определяет химическую стойкость материала. Развитая поверхность базальтовых волокон с фрактальной размерностью больше 2 будет в большей степени подвержена разрушению при взаимодействии с атмосферной влагой и иными агрессивными агентами, в том числе при использовании базальтовой ваты в теплоизоляции или в качестве фильтров.

Таким образом, фрактальная размерность в отличие от обычных декартовых характеристик в $см$, $см^2$ или $см^3$ дает меру заполненности линий, площади или объема природными объектами (пример: линия – береговая линия; площадь – кленовый лист, снежинка; объем – друза кристалла и т.п.).

В главе 6 приведены данные о критериях выбора систем для производства каменных волокон – общепринятых и предлагаемых с учетом результатов данной работы. Эта задача возникла в процессе и результате данных исследований.

Используемый в минераловатной промышленности модуль кислотности M_k , нижние значения которого регламентированы ГОСТ 4640-93:

$$M_k = (SiO_2 + Al_2O_3)/(CaO + MgO), \quad (6.1)$$

где SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO – содержание оксидов в сырье в масс. %, предложенный в 50-х годах, не соответствует современному уровню знаний о горных породах, неорганических стеклах и развитию методов выработки каменного волокна. Породы базальтового состава содержат еще 4 элемента в количествах, превышающих проценты (табл. 2), а именно, Ti , Fe , Na , K . В работе [3] предложена формула M_k , учитывающая этот факт:

$$M_k = (0,67JA^{3+} + 0,88JFe^{3+} + 0,93JT^{4+} + JSi^{4+})/(0,835JFe^{2+} + 0,96JMg^{2+} + JCa^{2+} + 1,05JNa^{+} + 1,08JK^{+}), \quad (6.2)$$

где J – атомное количество. Здесь проблематично вынесение Fe^{3+} в кислотные оксиды – сеткообразователи. Это оправдано только в случае тетраэдрического локального окружения железа(III). Определить это можно единственно с помощью мессбауэровской спектроскопии. Железо(II) также может находиться и в тетраэдрических узлах и в октаэдрах локального окружения. В зависимости от этого его количество в формуле (6.2) надо помещать либо в числителе, либо в знаменателе. Понятно, что ни одно производство не будет заниматься мессбауэровскими исследованиями при предварительной оценке сырья. Аналогична ситуация и с алюминием. По данным М.М. Шульца, в тетраэдрической координации он тоже должен входить в числитель, а в октаэдрической – в знаменатель.

Кроме того, формулы (6.1), (6.2) не учитывают фазовый состав горных пород и степень их измененности. В главах 3 и 4 данной работы показано решающее значение такого анализа при входном контроле сырья для производства каменных волокон (с помощью рентгенофазового анализа – РФА). Неучет фазового состава сырья может привести к ошибке в выборе поставщика сырья, как это произошло на Хабаровском заводе «Базалит-ДВ». Технологические пробы, взятые на Холдаминском месторождении сотрудниками завода (наши образцы 16, 17), показали, что при их плавлении образуется газовая подушка, нарушающая температурный режим производства волокна.

Исследования образцов базальтов из различных месторождений методами рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического анализов (ДТА) дают исчерпывающую картину степени измененности системы, достаточную для предварительного заключения о её пригодности для получения волокна. Отметим, что слабоизмененный Свиягинский базальт является очень качественным сырьем для получения базальтового волокна. Таким образом, фазово-элементный состав исходной породы влияет на технологичность процесса плавки и качество получаемого базальтового волокна. Укажем, что РФА и ДТА требуют для анализа 1 г пробы, опробование в лаборатории ФНЦП «Алтай» – 1 кг, а заводская опытная плавка – 20 кг.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Методами неразрушающего фазового анализа установлено, что в базальтовых конденсированных системах в результате процессов закаливания *наряду с основной аморфной фазой наблюдается два типа кристаллитов: реликтовые и новообразованные*. Структурная неоднородность такого рода обусловлена, во-первых, многофазностью исходных систем, часть которых плавятся выше температуры нагрева расплава – это реликтовая кристалличность. Во-вторых, частичная кристаллизация расплава происходит в процессе закалки базальтовых стекловолокон на воздухе – это приобретенная кристалличность.

2. Для получения непрерывного базальтового волокна рекомендуются неизменные системы, содержащие оливин. Для базальтов, содержащих оливин и титаномагнетит, рекомендуются более высокие температурные процессы индукционного высокочастотного плавления и плазмохимические.

3. Впервые методом мессбауэровской спектроскопии обнаружено, что причиной частичного перехода Fe(II) в Fe(III) в образцах стекла, полученных закалкой высокотемпературной алюмосиликатной жидкости, является процесс окисления на платино-родиевых фильерах, в результате в части образцов меняется локальное окружение ионов железа с октаэдрического на тетраэдрическое. Таким образом, они становятся стеклообразователями.

4. Впервые по данным малоуглового рассеяния нейтронов на поверхности стекловолокон *установлена мера наноструктурированности* – фрактальная размерность, вызванная наличием алюмосиликатных кластеров размером 1-30 нм. Известно, что кинетика топохимических реакций и теплофизические свойства веществ зависят от степени развитости поверхности. Представленные данные могут быть

использованы для целей оптимизации процессов закалки высокотемпературной жидкости и являться структурным критерием качества каменных волокон.

5. Для экспресс-опробования степени измененности алюмосиликатных природных систем по фазам предложен комплекс рентгенофазового и дифференциально-термического анализов. Это позволяет снизить расход вещества образца и время эксперимента по оценке качества месторождений габбро-базальтов.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Вайцеккер, Э. Фактор четыре. Затрат – половина, отдача – двойная. Новый доклад Римскому клубу. / Э. Вайцеккер, Э. Ловинс, Л. Ловинс – М.: Academia, 2000. – 400 с.

2. Состав критических технологий федерального уровня.
http://www.hcei.tsc.ru/ssi/news/news2/_sostav.shtml.

3. Джигирис, Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий.
/ Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 411 с.

Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

в изданиях, входящих в перечень ВАК

1. Аблесимов Н.Е., Малова Ю.Г., Бондаревский С.И. Реликтовая кристалличность и качество базальтового стекловолокна (мессбауэровские исследования) // Стекло и керамика. 2006. № 3. С. 12-13.

2. Аблесимов Н.Е., Малова Ю.Г., Бондаревский С.И. Явление перехода Fe^{2+} в Fe^{3+} на платиновых фильерах в дуплекс процессе получения базальтового стекловолокна (мессбауэровские исследования) // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 4. С. 680-682.

3. Аблесимов Н.Е., Малова Ю.Г., Земцов А.Н., Лебедев В.Т. "Фрактальная размерность поверхности базальтового волокна" Электронный журнал "Исследовано в России", 149, стр. 1395-1399, 2006 г. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/149.pdf1>.

в сборниках конференций

4. Аблесимов Н.Е., Малова Ю.Г. Макаревич К.С. Базальтовое волокно: экспресс-оценка сырья / Керамика и композиционные материалы. V Всеросс. конф., Сыктывкар: КомиНЦ УрО РАН, 2004. С. 32

5. Аблесимов Н.Е., Аблесимова Л.П., Малова Ю.Г., Макаревич К.С., Терентьева Ю.К. Мёссбауэровские исследования многофазных систем базальтового состава / Тезисы докладов IX Международной конференции "Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения". Екатеринбург: 2004. С. 152.