



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

ГУТНИКОВ Сергей Иванович

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА
БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ И ВОЛОКОН НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2009

Работа выполнена на кафедре химической технологии и новых материалов химического факультета и факультете наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Лазорьяк Богдан Иосипович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шевельков Андрей Владимирович

доктор химических наук, профессор
Сигаев Владимир Николаевич

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится «24» апреля 2009 г. в 15 часов 00 минут на заседании Диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет МГУ, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «24» марта 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д501.001.51,
кандидат химических наук



Хасанова Н.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Стекланные волокна широко применяются в качестве наполнителя в композиционных материалах. В настоящее время при производстве стекловолокна используются химически чистые соединения и особо дефицитный оксид бора (B_2O_3). В то же время, некоторые характеристики базальтовых волокон (термическая стойкость, щелочестойкость) превосходят аналогичные показатели стекловолокон, а сырьевая база для их производства практически не имеет ограничений.

Большая часть исследований по данной теме направлена на изучение особенностей процесса получения стекол и волокон. Физико-химические свойства базальтовых волокон в литературе описаны недостаточно. Основное число публикаций посвящено выявлению зависимости свойств базальтовых расплавов (вязкость, кристаллизация) от химического состава горных пород.

Влияние содержания компонентов базальтовых стекол и непрерывных волокон на их свойства изучено только для оксидов железа.

Катионы железа могут встраиваться как в каркас стекла, так и выступать в роли модификатора. В то же время известно, что катионы алюминия, так же как и катионы железа, могут выполнять обе функции в структуре алюмосиликатных стекол, и даже незначительные изменения концентрации оксида алюминия в шихте оказывают заметное влияние на такие свойства, как вязкость, прочность, плотность. Поэтому исследование влияния концентрации оксида алюминия на свойства базальтовых стекол и волокон представляется важным как с научной, так и с прикладной точек зрения.

Цель работы состояла в определении физико-химических свойств базальтовых стекол и волокон с разным содержанием оксида алюминия. Поставленная цель включала несколько задач:

- выяснение влияния оксида алюминия на условия получения базальтовых стекол и волокон (температурный интервал получения, обрывность);
- выявление особенностей строения базальтовых волокон и стекол методами ИК-, КР-, ЯМР- и мессбауэровской спектроскопии;

- определение физико-химических свойств базальтовых стекол и волокон (плотность, температура стеклования, предел прочности при растяжении, модуль упругости, щелочестойкость кристаллизационная способность).

Научная новизна. Установлена закономерность влияния степени полимеризации структуры базальтовых волокон на их механические свойства.

Установлено, что при высоком содержании оксида алюминия кристаллизация базальтовых стекол и волокон с увеличением температуры проходит в три этапа: образование магнетита, рост кристаллов авгита ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$) и, наконец, образование анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). При низком содержании оксида алюминия кристаллизация проходит в один этап с образованием авгита.

Показано, что в стеклах и волокнах с увеличением содержания оксида алюминия наблюдается рост температуры стеклования и увеличивается температура кристаллизации. Впервые показано, что, в отличие от массивных стекол кристаллизация непрерывных базальтовых волокон начинается на поверхности.

Практическая значимость работы. Экспериментальные данные влияния оксида алюминия на условия получения и физико-химические свойства базальтовых волокон могут служить руководством при выборе сырья Российских месторождений базальта с целью получения базальтовых непрерывных волокон с высокими механическими характеристиками и термической стойкостью.

Экспериментальные результаты работы использованы для усовершенствования технологического процесса получения непрерывных волокон на опытно-промышленной установке НПО «Унихимтек» в г. Климовск (акт №12 от 21 ноября 2008 г.).

Результаты работы используются в учебном процессе для проведения практикума по химической технологии студентов 4 курса Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

На защиту выносятся

1. Характер влияния содержания оксида алюминия на условия получения базальтовых волокон.
2. Установленный в работе механизм кристаллизации базальтовых стекол и волокон.
3. Закономерности «состав – структура - свойства» в базальтовых стеклах и волокнах.

Апробация работы и публикации.

Основные результаты работы докладывали на VII и VIII Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (Бийск 2007, Белокуриха 2008), XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008», секция фундаментальное материаловедение (Москва 2008).

По теме диссертации опубликованы 1 статья, 3 тезиса докладов и написано методическое руководство к задаче лабораторного практикума по химической технологии.

Благодарности.

Автор выражает глубокую признательность к.х.н. Архангельскому И.В., к.х.н. Морозову В.А. и д.х.н. проф. Годунову И.А. за консультации во время выполнения диссертационной работы и обсуждение результатов. Автор благодарит к.х.н. Тарасевича Б.Н (ИК-спектроскопия), к.х.н. Елисеева А.А (КР-спектроскопия), Маковеева М.В. (ЯМР-спектроскопия), к.х.н. Похолка К.В. (мессбауэровская спектроскопия), к.х.н. Рошину И.А. (рентгенофлуоресцентный анализ), Напольского К.С. и Досовицкого Е.А. (СЭМ) за помощь при подготовке и проведении анализа стекол и волокон разными методами.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, пяти глав экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы и приложений, изложенных на 127 страницах. Работа содержит 60 рисунков и 25 таблиц, библиография включает 122 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели исследования и основные результаты, выносимые на защиту.

В **литературном обзоре** систематизированы и обобщены современные данные по получению и изучению физико-химических свойств базальтовых волокон и стекол. Особое внимание в литературном обзоре отведено работам, посвященным изучению роли алюминия в структуре алюмосиликатных стекол и волокон на их основе. В связи с недостаточной изученностью базальтовых волокон приведены данные о физико-химических свойствах близких по составу стеклянных волокон.

Экспериментальная часть состоит из 5 частей, в которых представлены данные о получении базальтовых стекол и волокон и результаты исследования их физико-химических свойств методами ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии, РФА, ДСК. Прочность и модуль упругости волокон определяли на основании данных эксперимента на растяжение по ГОСТ 6943.5. Щелочестойкость определяли на основании потери массы и остаточной прочности после кипячения волокон с одинаковой площадью поверхности (5000 см^2) в растворе NaOH (2 моль/л) в течение 3 ч.

Получение базальтовых стекол с разным содержанием оксида алюминия и непрерывных волокон на их основе.

Синтетические базальтовые стекла получали на основе андезито-базальта Сильцевского месторождения (Карпаты, Украина) (табл. 1, состав А119). Для получения синтетических стекол с пониженным содержанием оксида алюминия (меньше, чем в природном базальте) базальт смешивали со следующими компонентами: SiO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 и $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки не ниже «х.ч.». Массовая доля Al_2O_3 менялась, а соотношение массовых долей других оксидов в стекле оставалось постоянным.

Температурный режим варки стекол состоял из трех этапов: быстрый нагрев шихты до температуры 1100 °С; медленный нагрев в температурном интервале 1100-1600 °С; выдержка в течение 30 ч при температуре 1600 °С. Медленный нагрев необходим для предотвращения бурного выделения газов неразложившихся компонентов шихты. Полученные стекла закаливали в воздух. Химический состав полученных стекол представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав стекол (масс. %).

Образец	Na_2O	K_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
А130	2.9(1)	2.1(1)	2.1(1)	30.1(4)	41.9(6)	9.8(3)	1.2(1)	9.6(2)
А126	3.1(2)	2.2(1)	2.2(1)	26.0(4)	44.3(6)	10.3(3)	1.3(1)	10.1(2)
А122	3.3(2)	2.4(1)	2.4(1)	22.0(4)	46.7(6)	10.9(3)	1.3(1)	10.7(2)
А119	3.4(2)	2.5(1)	2.4(1)	19.0(4)	48.6(6)	11.3(3)	1.4(1)	11.1(2)
А115	3.6(2)	2.6(1)	2.6(1)	15.0(4)	50.9(6)	11.9(3)	1.4(1)	11.7(2)
А110	3.8(2)	2.7(1)	2.7(1)	10.0(4)	53.4(6)	12.5(3)	1.5(1)	12.2(2)
А15	4.0(2)	2.9(1)	2.9(1)	5.0(4)	57.0(6)	13.3(3)	1.6(1)	13.0(2)
А10	4.2(2)	3.0(2)	3.0(1)	0.1(1)	59.9(6)	14.0(3)	1.7(1)	13.7(2)

Примечание: А119 – стекло, полученное на основе природного андезито-базальта Сильцевского месторождения; химический состав стекла определен методом рентгенофлуоресцентного анализа.

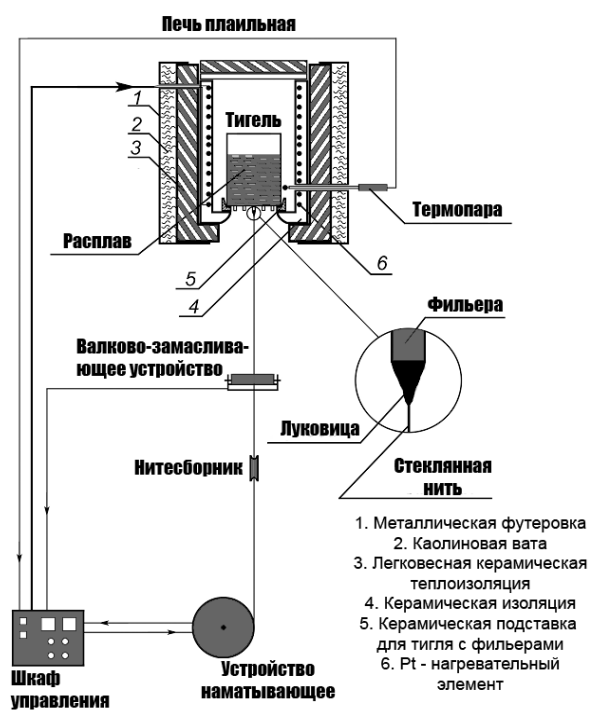


Рис. 1. Схема работы лабораторной установки для получения непрерывного волокна.

Все образцы полученных стекол за исключением состава **Al30** являются рентгеноаморфными.

Волокна получали на лабораторной установке (рис. 1).

Нижний предел температуры получения волокон (T_n) определяли как минимальную температуру, при которой получают непрерывные волокна диаметром менее 20 мкм в течение 30 мин без обрывов. Значения T_n всех полученных волокон представлены в таблице 2.

В ходе выполнения работы наблюдали повышенную обрывность

волокон для составов **Al0** и **Al30**, связанную с высокой способностью к кристаллизации расплавов этих составов. Для остальных составов стабильно получали волокна диаметром от 5 до 100 мкм.

Образцы волокон составов **Al26**, **Al22**, **Al19**, **Al15**, **Al10** и **Al5** исследованы методом рентгенофазового анализа. Данные анализа указывают на рентгеноаморфность этих волокон.

Для всех полученных образцов определяли температуру, при которой наблюдали затекание фильерного поля и прекращалось образование капли, - верхний предел температуры получения волокон (T_v).

Основной характеристикой, влияющей на температуру получения волокон, является вязкость, которая, в свою очередь, зависит от химического состава. Модуль кислотности ($M_k=(SiO_2+Al_2O_3)/(CaO+MgO)$), рассчитанный на основе массовых долей оксидов, для синтезированных составов находится в пределах 3.81 – 5.56 и не отличается от рекомендованных в литературе [1] для стабильного получения волокон.

Нестабильный процесс получения волокон состава **А10** объясняется близостью температуры получения к верхнему пределу температурного интервала кристаллизации. Для природных базальтов он практически не зависит от состава и лежит в интервале 1200-1250 °С.

С увеличением содержания алюминия температура получения волокон смещается в область больших температур, что связано с увеличением вязкости расплава.

Таблица 2. *Нижний и верхний пределы температуры получения волокон с разным содержанием оксида алюминия.*

Образец	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_v, ^\circ\text{C}$
А130	нестабильный процесс	
А126	1510 ± 10	1550 ± 10
А122	1440 ± 10	1510 ± 10
А119	1390 ± 10	1460 ± 10
А115	1360 ± 10	1440 ± 10
А110	1330 ± 10	1390 ± 10
А15	1270 ± 10	1310 ± 10
А10	нестабильный процесс	

Исследование строения и физико-химических свойств базальтовых стекол и волокон с разным содержанием оксида алюминия.

Важной характеристикой структуры стекла является степень ее полимеризации, которая определяется соотношением $\text{НМК}/\text{T}$, где НМК - число немостиновых кислородов, $\text{T} = \text{Si}$ и Al - число катионов-сеткообразователей (в иностранной литературе это соотношение обозначается NBO/T [2]). Степень полимеризации максимальна при $\text{НМК}/\text{T}$ равном 0.

Также известно [1, 3], что степень полимеризации структуры алюмосиликатных стекол зависит от соотношения в их составе оксидов

щелочных, щелочноземельных металлов и количества оксида алюминия ($f_{Al} = (\gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO}) / \gamma_{Al_2O_3}$, γ_i - число молей каждого компонента).

Результаты мессбауэровской спектроскопии не позволяют однозначно установить локальное окружение катионов железа в полученных стеклах. Изомерный сдвиг катионов железа не меняется при разной концентрации алюминия в полученных стеклах и волокнах ($\sim 1.02 \pm 0.05$ мм/с (Fe^{2+}) и $\sim 0.30 \pm 0.05$ мм/с (Fe^{3+})). Можно предположить, что для данной системы катионы железа выполняют как роль модификатора, так и сеткообразователя, поэтому при расчете НМК/Т влияние оксидов железа и титана (малое количество) не учитывали. Таким образом, для системы $M_2O-MO-SiO_2-Al_2O_3$:

НМК = $\gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO} - \gamma_{Al_2O_3}$, т. е. степень полимеризации максимальна при $f_{Al} = (\gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO}) / \gamma_{Al_2O_3} = 1$, (γ_i - число молей каждого компонента).

В таблице 3 представлены рассчитанные значения f_{Al} для полученных составов и экспериментально установленные механические характеристики (прочность на разрыв и модуль упругости).

Таблица 3. *Рассчитанные значения f_{Al} , НМК/Т и экспериментальные значения прочности на разрыв (σ) и модуля упругости (E) базальтовых волокон.*

Состав	f_{Al}	НМК/Т [2]	σ , ГПа	E, ГПа
Al26	0.86	-0.12	1.92(8)	44.2(9)
Al22	1.07	-0.05	2.53(5)	53.8(8)
Al19	1.28	0.01	2.32(6)	49.2(8)
Al15	1.67	0.09	2.13(5)	42.8(9)
Al10	2.68	0.20	1.62 (5)	37.7(9)
Al5	5.72	0.32	1.09(9)	26.3(8)

Максимальная прочность волокон достигается для состава **Al22**. Для этого состава рассчитанная величина f_{Al} наиболее близка к 1. Таким образом, можно сделать вывод о том, что расчетное соотношение f_{Al} можно использовать для прогнозирования механических свойств базальтовых волокон. Рассчитанная по литературным данным [2] НМК/Т также близка к 0.

Неточность в определении НМК/Т этим методом связана с предположением, что все катионы железа выполняют роль сеткообразователя.

Для изучения зависимости степени полимеризации от состава полученные стекла и волокна исследовали такими структурно чувствительными методами, как ИК- и КР-спектроскопия.

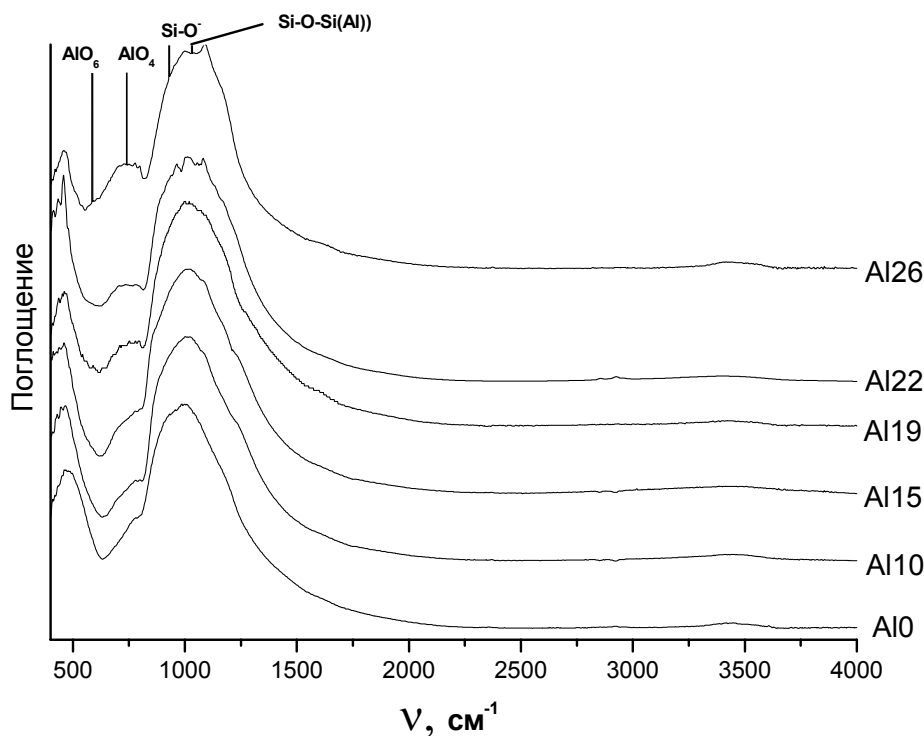


Рис. 2. ИК-спектры волокон и стекла состава Al0.

Анализ полученных ИК-спектров базальтовых волокон и стекол (рис. 2.) и литературных данных [3] позволяет заключить, что широкая полоса в области $820 - 1050 \text{ см}^{-1}$ является суперпозицией двух полос, соответствующих колебаниям мостиков Si-O-Si(Al) ($970 - 1050 \text{ см}^{-1}$) и валентным колебаниям немостиковых связей Si-O⁻ ($820 - 925 \text{ см}^{-1}$). Смещение центра масс широкого пика при $900 \text{ см}^{-1} - 1200 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует об увеличении связности структуры в алюмосиликатных стеклах при переходе от Al5 к Al22.

Колебания в области $729 - 694 \text{ см}^{-1}$ отвечают колебаниям группировки AlO₄. Наблюдаемый рост интенсивности этой полосы на ИК-спектрах волокон свидетельствует об увеличении концентрации алюмокислородных тетраэдров в структуре с увеличением содержания оксида алюминия.

Отсутствие полосы в области $550 - 670 \text{ см}^{-1}$, отвечающей колебаниям группировок AlO_5 и AlO_6 , максимумы которых лежат при 670 см^{-1} и 556 см^{-1} , соответственно [3], позволяет сделать предположение об отсутствии в структуре полученных стекол и волокон этих группировок.

Исследование полученных стекол и волокон методом ЯМР-спектроскопии подтверждает это предположение (рис. 3). На ЯМР-спектрах волокон и стекол состава **Al10 - Al26** наблюдается только широкий пик с центром в области 50 мд, который отвечает сигналу Al^{3+} в тетраэдрическом окружении (Al^{IV}) [4]. В то же время отсутствует пик в области 5 - 10 мд, характеризующий Al^{3+} в октаэдрическом окружении (Al^{VI}).

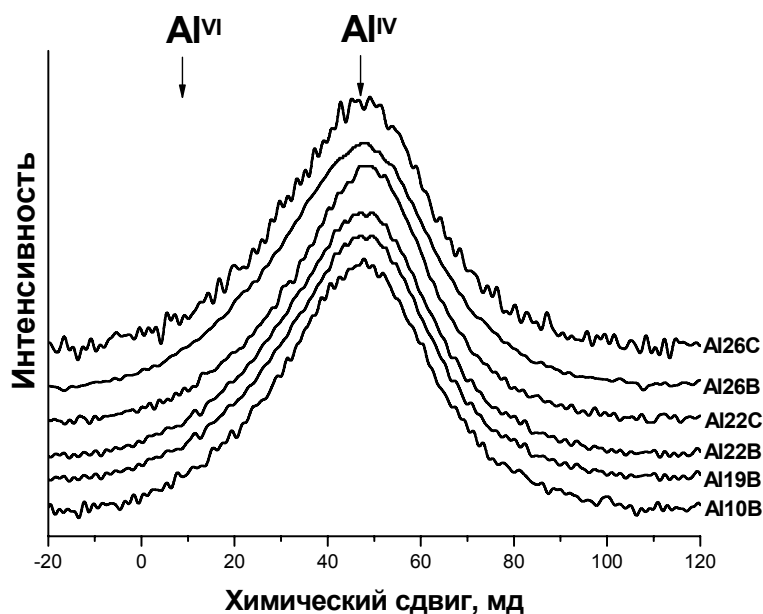


Рис. 3. ЯМР спектры высокого разрешения при вращении под магическим углом образцов базальтовых стекол и волокон (В – волокна, С – стекла).

Результаты исследования структуры базальтовых волокон методом КР-спектроскопии подтверждают данные ИК- и ЯМР-спектроскопии.

На КР-спектрах полученных базальтовых стекол и волокон можно выделить три области колебаний: низкочастотную ($200 - 600 \text{ см}^{-1}$), среднечастотную ($600 - 800 \text{ см}^{-1}$) и высокочастотную ($800 - 1200 \text{ см}^{-1}$) (рис. 4).

На основании увеличения интенсивности полосы в среднечастотной части спектра (рис. 4) и литературных данных [2] сделан вывод о том, что с

увеличением содержания оксида алюминия увеличивается число деполимеризованных алюминатных тетраэдрических группировок.

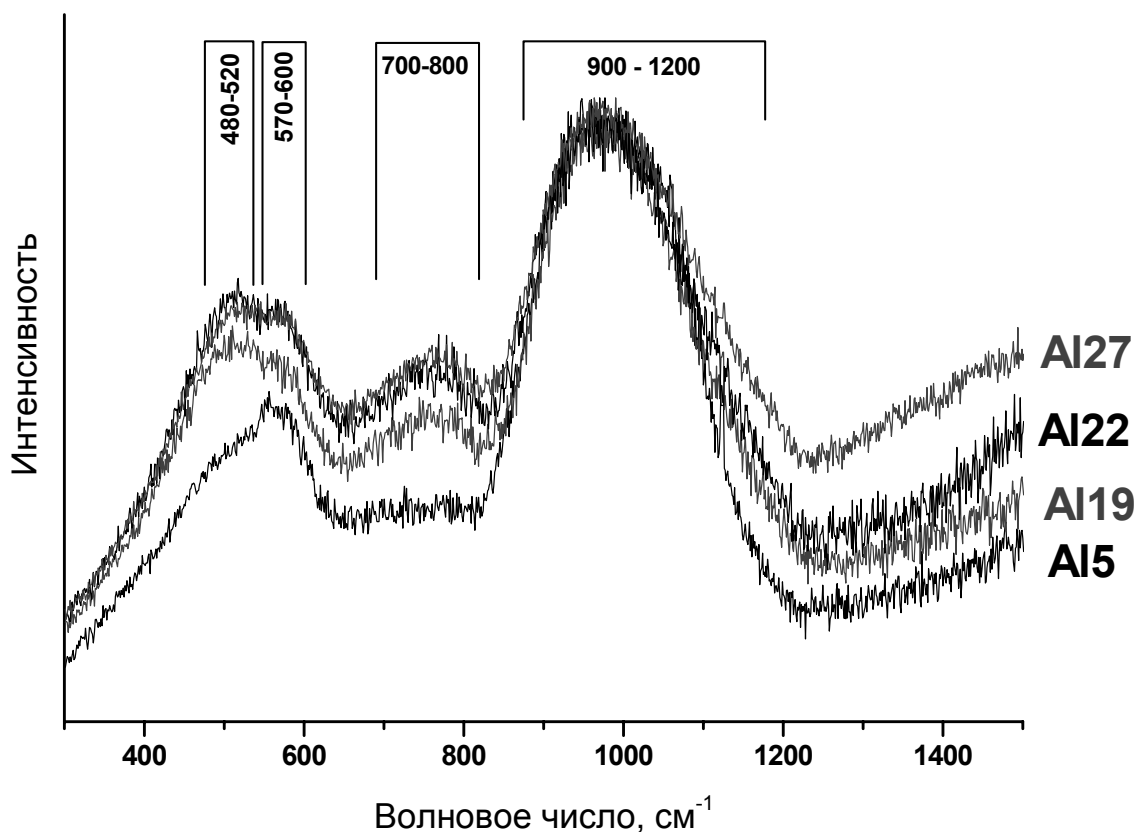


Рис. 4. Низкочастотная (200-600 см⁻¹), среднечастотная (600-800 см⁻¹) и высокочастотная (800 -1200 см⁻¹) области колебаний на КР-спектрах полученных волокон.

Высокочастотная область спектра является суперпозицией полос, соответствующих колебаниям в тетраэдрах SiO₄ с разным соотношением мостиковых и немостиковых атомов кислорода (Qⁿ) и в алюмосиликатных группировках Q⁴(mAl).

Смещение широкого пика в высокочастотной области спектра в сторону больших частот указывает на увеличение числа катионов алюминия, которые участвуют в образовании трехмерного каркаса стекла.

Наиболее существенное изменение спектра наблюдается в его низкочастотной области.

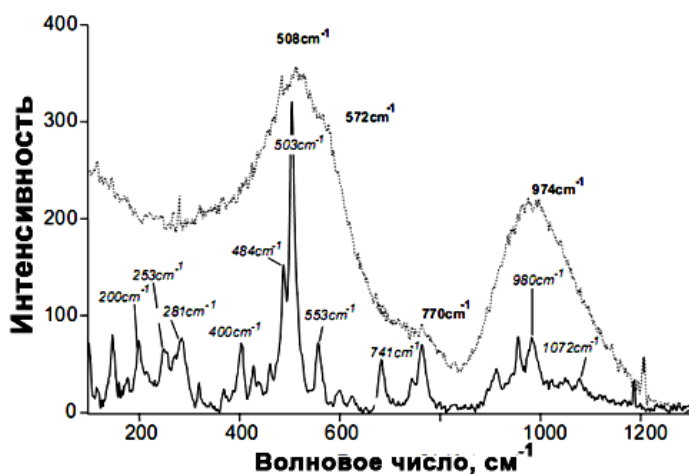


Рис. 5. КР-спектры анортита в кристаллическом (сплошная линия) и стеклообразном состояниях (пунктирная линия)[5].

Полоса в области 480 – 520 см^{-1} , которая отсутствует для стекла без оксида алюминия Al_0 , начинает проявляться при концентрации оксида алюминия 19 масс. %, и затем ее интенсивность заметно увеличивается. По нашему мнению, эта полоса отвечает колебаниям четырехчленных колец из тетраэдров алюминия в структуре аморфного анортита (рис. 5) [5].

Предположение можно аргументировать следующими факторами. Так как основной фазой в базальте является анортит (данные РФА), то фрагменты структуры полученных базальтовых волокон могут быть близки к структуре анортита. К тому же из-за того, что вязкость расплавов базальтов увеличивается с увеличением содержания оксида алюминия [1] и сверхвысокой скорости закалки, в структуре могут сохраняться и неразрушенные фрагменты расплавленного анортита.

Методом ДСК определяли температуру стеклования волокон и стекол (эндотермический пик), а также температурные интервалы, в которых происходит расстекловывание (экзотермический пик).

Изменение массы во всех экспериментах составило менее 1%. Наличие низкотемпературных пиков ($T_{cr}(I)$) на кривых ДСК волокон и стекол состава **A119** - **A126** (рис. 6) соответствует кристаллизации магнетита в этом температурном интервале. Косвенным подтверждением такого предположения служит приобретение темно-коричневой окраски волокнами с высоким содержанием оксида алюминия, отожженных при температуре 700 °С в течение 24 ч. Волокна составов **A15** - **A115** после отжига становятся значительно более

светлыми (исходные волокна всех составов имеют одинаковую окраску серо-зеленого цвета).

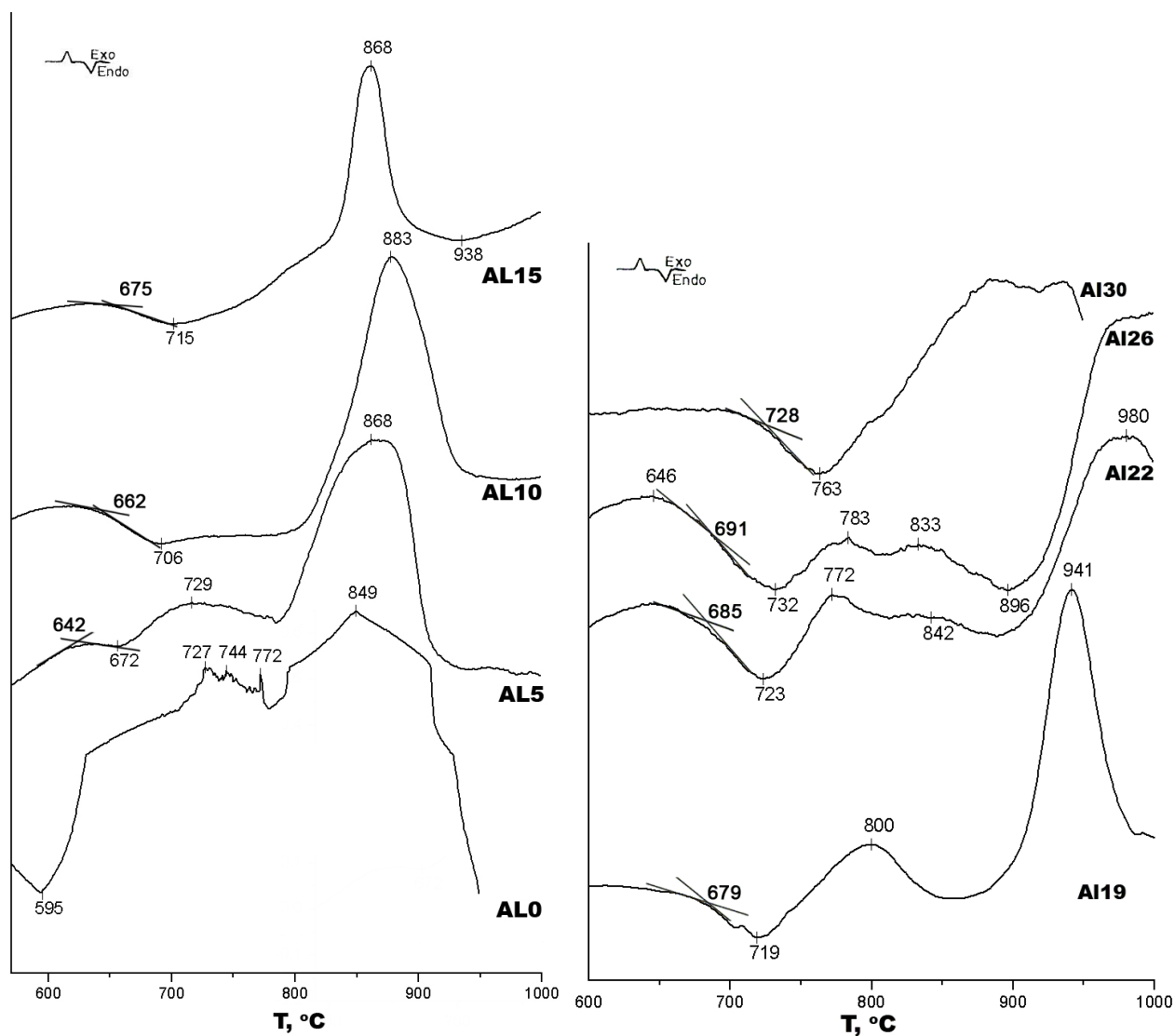


Рис. 6. Кривые ДСК волокон состава Al5-Al26 и стекол состава Al0 и Al30.

Известно [1], что пик на кривых ДСК в области 720 °С соответствует образованию магнетита, 830°С – пироксенов, 1010 °С – плагиоклазов. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что основными продуктами кристаллизации волокон с низким содержанием оксида алюминия **Al5 – Al15** являются минералы группы пироксенов, а с высоким – **Al19 – Al26** – плагиоклазов (табл. 4).

Таблица 4. Температура стеклования (T_g) и температура максимальной скорости кристаллизации ($T_{cr}(1)$, $T_{cr}(2)$) волокон и стекол.

Образец	T_g , °C	$T_{cr}(1)$, °C	$T_{cr}(2)$, °C
A10*	595	-	-
A15	642	729 (М)	868 (Пр)
A110	662		883 (Пр)
A115	675		868 (Пр)
A119	679	800 (М+Пр)	941 (Пл)
A122	685	772-842 (М+Пр)	980 (Пл)
A126	691	783-833 (М+Пр)	980 Пл)
A130*	728	-	-

* - стекло, М – кристаллизация магнетита, Пр - пироксенов, Пл – плагиоклазов.

Мы предполагаем, что микрокристаллы магнетита могут выполнять роль зародышей для кристаллизации последующих фаз. Можно предположить, что такой механизм кристаллизации проявляется в случае волокон состава **A119** - **A126**.

Данное предположение подтверждается результатами изучения фазового состава базальтовых волокон, отожженных на воздухе при 800, 900 и 1000 °C (рис. 7). Основной фазой, кристаллизующейся в волокнах состава **A110-A119** при температуре 800 °C, является авгит ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$), минерал из группы клино-пироксенов. Авгит кристаллизуется в виде короткостолбчатых изометрических или игольчатых кристаллов (рис. 8).

В случае составов **A122** и **A126** после отжига при 800 °C образуются только кристаллы магнетита (рис. 9). Таким образом, сделан вывод об увеличении устойчивости к кристаллизации при увеличении содержания оксида алюминия.

При температуре выше 900 °C в стеклах и волокнах состава **A119** – **A126** наблюдается кристаллизация второй фазы - анортита. Анортит кристаллизуется в виде мелких кристаллов с многочисленными гранями.

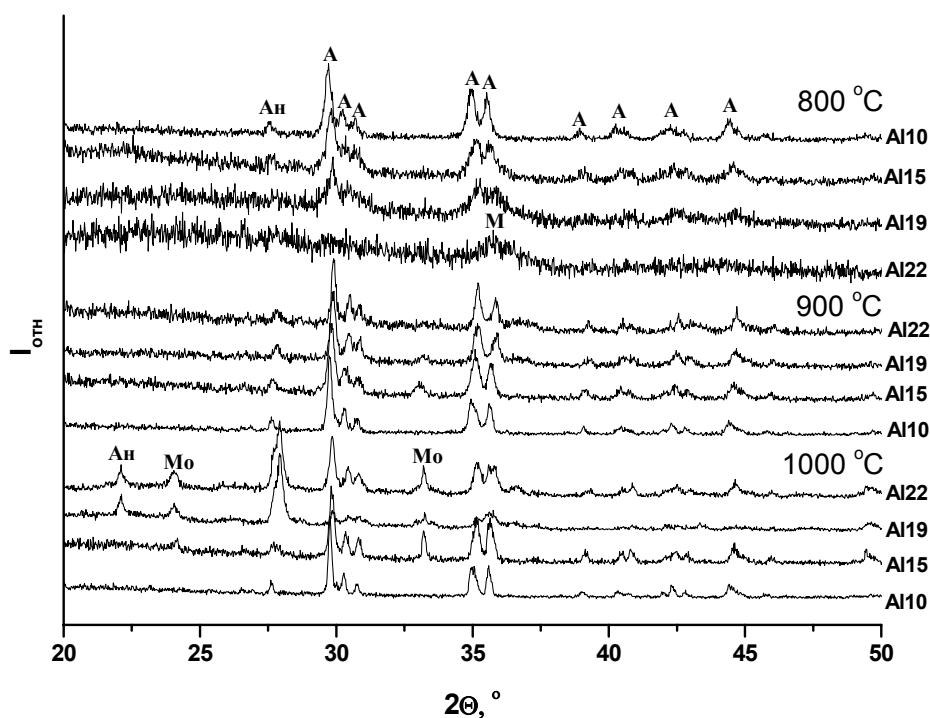


Рис. 7. Рентгенограммы волокон, отожженных при 800 °С, 900 °С и 1000 °С в течение 24 часов. (Ан – анортит, А – авгит, М – магнетит, Мо – монтичеллит).

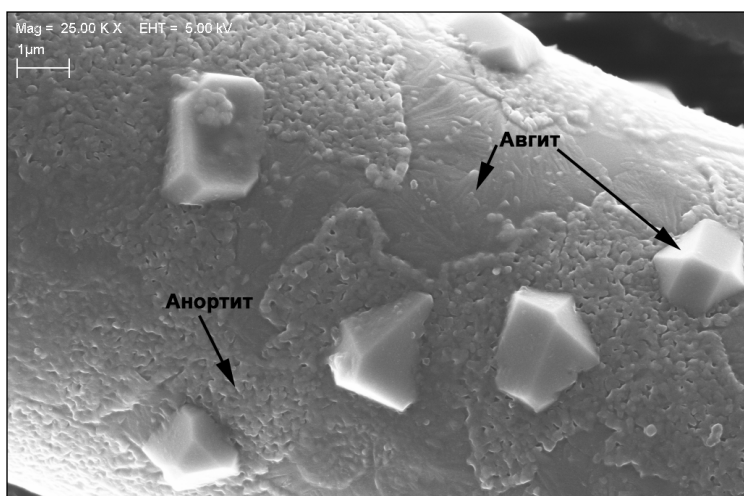


Рис. 8. Снимок СЭМ поверхности волокна состава AI19 после отжига при 1000 °С.

Для составов AI10 и AI15 анортит обнаружен в незначительном количестве. Для этих составов наблюдается дальнейшее образование авгита.

Анортит относится к классу минералов с непрерывной трехмерной каркасной решеткой $(\text{SiAl})\text{O}_4$. Авгит принадлежит к группе силикатов с цепочечным строением.

Подобный характер кристаллизации также косвенно подтверждает экспериментальные данные о строении стекол и волокон.

В таблице 5 представлены значения T_g , рассчитанные по теоретической модели [6], и экспериментальные данные.

Таблица 5. Температуры стеклования ($^{\circ}\text{C}$) экспериментальная и рассчитанная с помощью модели [6].

	Экспериментальная	Рассчитанная [6]
Al5	642	649
Al10	662	664
Al15	672	677
Al19	679	686
Al22	685	692
Al26	691	699

Из таблицы видно, что полученные данные согласуются с расчетными. Увеличение термической стойкости волокон находит свое отражение в большей стойкости к кристаллизации волокон при увеличении содержания оксида алюминия. На рис. 9 представлены рентгенограммы образцов **Al10-Al26**, отожженных при 800°C в течение 24 ч. Заметно, что степень кристаллизации волокон увеличивается с уменьшением содержания Al_2O_3 . По нашему мнению, это связано с тем, что основным продуктом кристаллизации волокон с увеличением содержания оксида алюминия становится анортит. Температура кристаллизации плагиоклазов выше, чем пироксенов, что приводит к увеличению общей термической стойкости.

Кристаллизация массивных базальтовых стекол и штапельного базальтового волокна с диаметром менее 1 мкм реализуется по-разному [4]. В случае массивного стекла наблюдается преимущественно объемная кристаллизация, для штапельного волокна – поверхностная.

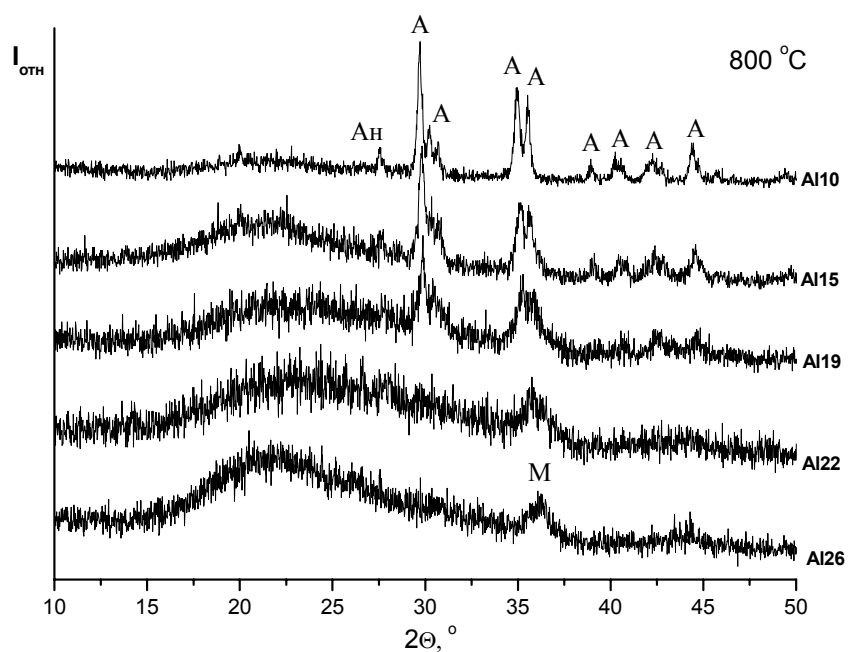
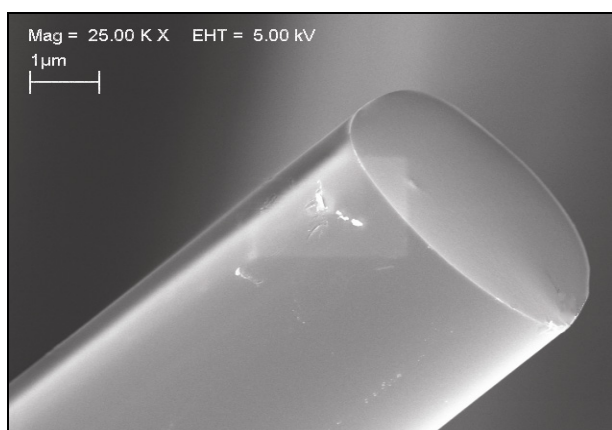
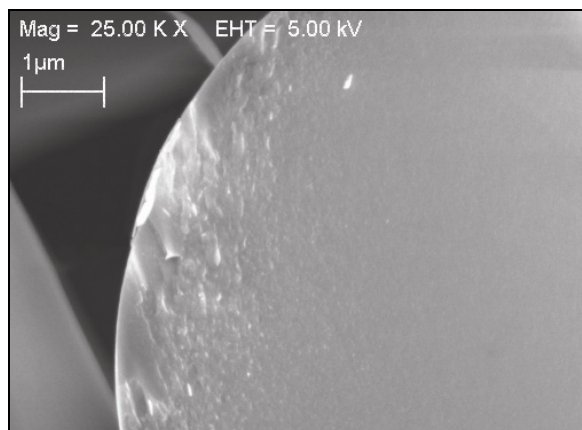


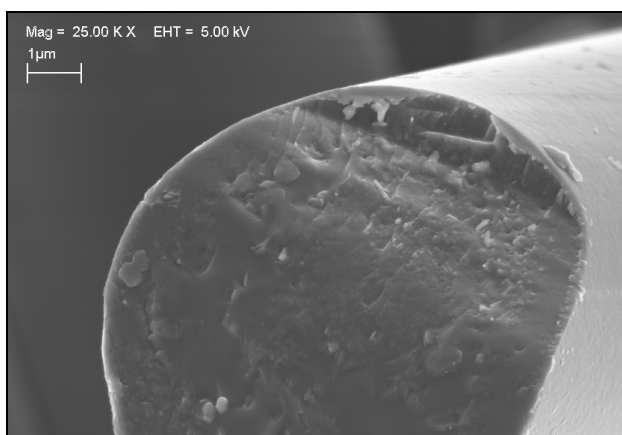
Рис. 9. Рентгенограммы волокон с различным содержанием Al_2O_3 , отожженных при температуре 800 °С в течение 24 часов.



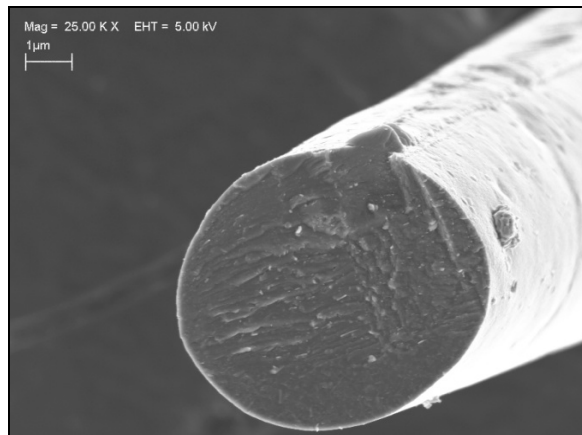
отжиг при 750 °С в течение 24 часов



отжиг при 800 °С в течение 24 часов



отжиг при 900 °С в течение 24 часов



отжиг при 1000 °С в течение 24 часов

Рис. 10. Результаты электронной микроскопии для волокон состава Al19, отожженных при разной температуре.

Применяя уравнения Киссенджера и Аугнуса-Беннета для обработки данных ДСК, полученных при разных скоростях нагрева, установлено, что параметр Аврами в уравнении Колмогорова-Аврами, которое описывает процесс кристаллизации стекол, близок к 1 (поверхностная кристаллизация). На рентгенограммах базальтовых массивных стекол и волокон одного состава можно отметить, что аморфное гало для волокон больше (рис. 11).

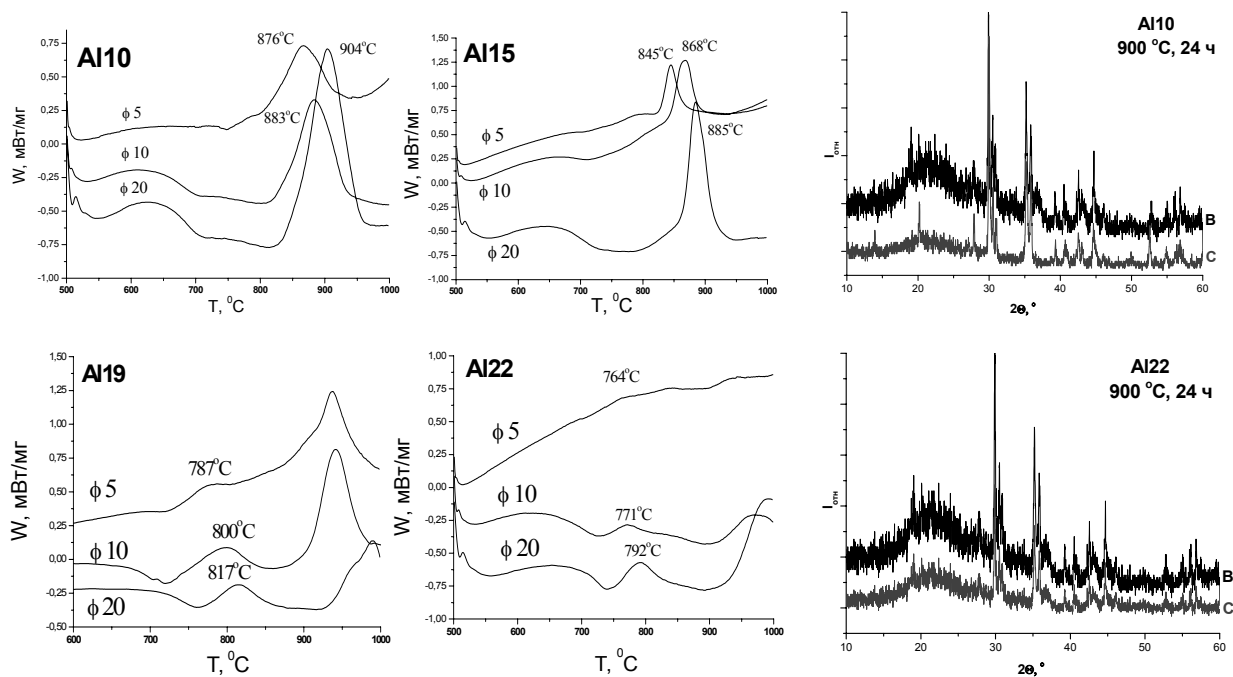


Рис. 11. Кривые ДСК волокон состава Al10 - Al22 при скоростях нагрева $\phi=5, 10$ и 20 °/мин и рентгенограммы стекол (C) и волокон (B) составов Al10 и Al22, отожженных при температуре 900 °C в течение 24 часов.

На снимке поперечного среза волокна состава Al19, отожженного на воздухе при 800 °C в течение 24 часов (рис. 10), можно наблюдать рост кристаллической фазы (белый цвет) с поверхности вглубь аморфной фазы (серый цвет).

В результате комплексного исследования методами РФА, ДСК (рис. 11) и СЭМ (рис. 10) полученных базальтовых непрерывных волокон сделан вывод о том, что кристаллизация начинается на поверхности волокон.

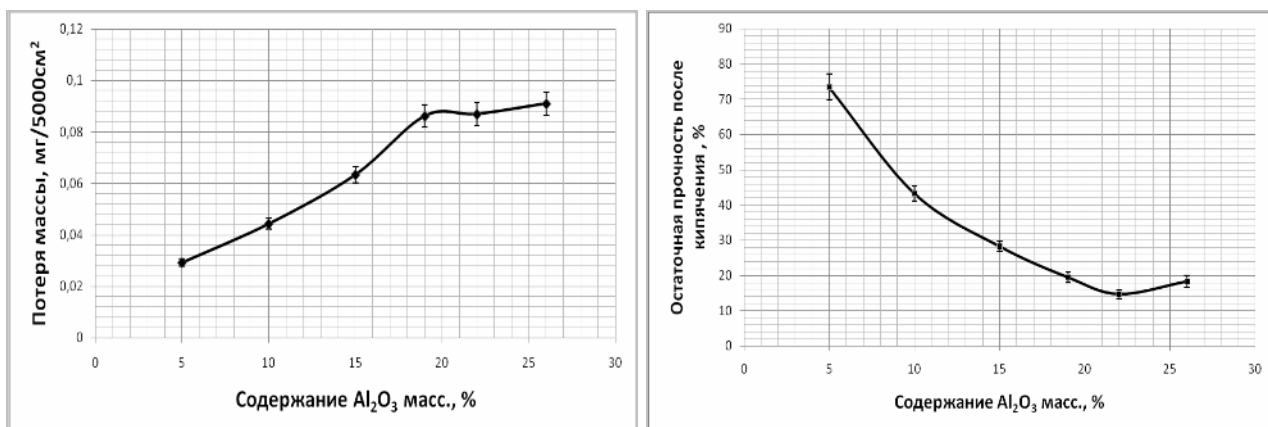


Рис. 12. Потеря массы волокон и остаточная прочность образцов с различным содержанием Al_2O_3 после кипячения в $NaOH$ (2 моль/л).

О механизме разрушения стекол щелочами единого мнения не существует. Некоторые исследователи считают, что действие щелочных растворов сводится к постепенному растворению стекла, начиная с его поверхности, без образования защитной пленки. Если катионы щелочного раствора образуют с продуктами разрушения стекла нерастворимые в щелочной среде соединения, то на поверхности стекла формируется пленка, тормозящая его дальнейшее разрушение. Другая точка зрения состоит в том, что растворы щелочей, реагируя с составляющим каркас кремнеземом стекла, растворяют стекло целиком [7].

Характер взаимодействия волокон с щелочным раствором, по нашему мнению, может быть обусловлен адсорбцией трудно растворимых гидросиликатов и гидроалюминатов кальция на поверхности волокон. Эти процессы приводят к увеличению размеров имеющихся поверхностных дефектов и появлению новых. Дефекты, являясь концентраторами напряжений, существенно снижают прочность волокон (рис. 12).

Результаты измерения плотности полученных базальтовых стекол согласуются с литературными данными об увеличении щелочестойкости стеклянных волокон при введении в их состав оксидов, уплотняющих структуру.

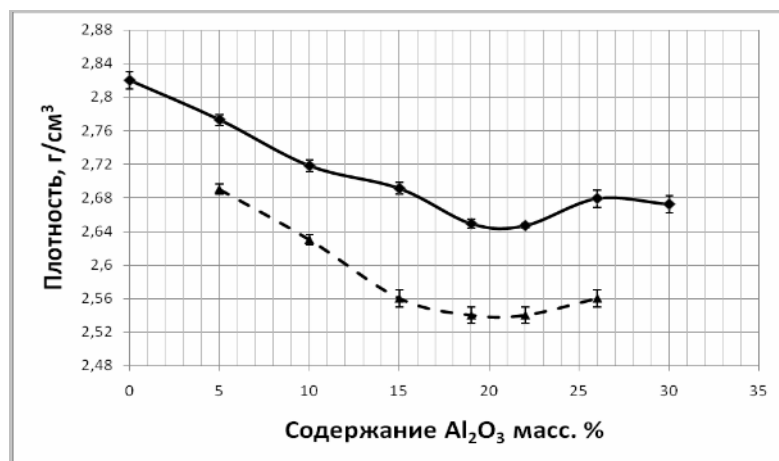


Рис. 13. Плотность базальтовых стекол состава Al10 – Al30 (сплошная линия) и базальтовых волокон состава Al15 – Al26 (пунктирная линия).

Установлено, что плотность базальтовых стекол и волокон уменьшается с увеличением содержания оксида алюминия при переходе от Al10 к Al22 (рис. 13). Характер изменения плотности косвенно подтверждает сделанный ранее вывод об увеличении степени связности структуры волокон.

Основные результаты и выводы:

1. Найдены условия получения 8 составов синтетических базальтовых стекол с содержанием оксида алюминия от 0.1 до 30 масс. % и изучены их физико-химические свойства. Установлено, что непрерывные волокна стабильно получают только для составов с содержанием Al₂O₃ 5 - 26 масс. %. Изучены физико-химические свойства 54 образцов волокон разного диаметра (7 – 100 мкм). Определены температурные интервалы получения волокон. Установлено, что температура получения волокон увеличивается с увеличением содержания оксида алюминия.
2. Методами ИК- и КР-спектроскопии установлено, что степень полимеризации базальтовых стекол и волокон возрастает с увеличением содержания оксида алюминия при $(\gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO})/\gamma_{Al_2O_3} > 1$. Максимальные прочность на разрыв и модуль упругости волокон достигаются для составов с $(\gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO})/\gamma_{Al_2O_3} \approx 1$ и составляют 2.53(5) и 53.8(8) ГПа, соответственно.

3. Установлено, что кристаллизация волокон с высоким содержанием оксида алюминия протекает в три этапа: 1) образование магнетита; 2) образование пироксеновой фазы (авгит $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$); 3) кристаллизация плагиоклаза (анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Кристаллизация волокон с пониженным содержанием оксида алюминия реализуется в один этап – выделение пироксеновой фазы (авгит). Методами РФА, ДСК и СЭМ установлено, что кристаллизация волокон начинается на поверхности.
4. При увеличении содержания оксида алюминия от 5 до 26 масс. % температура стеклования и, как следствие, термическая стойкость базальтовых стекол и волокон возрастает с 672 °С до 732 °С.
5. Установлено, что при увеличении содержания оксида алюминия от 5 масс. % до 26 масс. % потеря массы волокон после кипячения в растворе NaOH возрастает с 0.03 мг/5000см² до 0.09 мг/5000см², а остаточная прочность на растяжение уменьшается с 73 % до 18 %.

Цитируемая литература:

1. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых изделий. М.: Теплоэнергетика. 2002. 412 с.
2. Mysen B. Structure and Properties of Silicate Melts. Amsterdam: Elsevier. 1988. 368 p.
3. Анфилогов А.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. М.: Наука. 2005. 357 с.
4. Sato R.K., McMillan P.F., Dennison P., Dupree R. High resolution ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR investigation of SiO₂-Al₂O₃ glasses. // J. Phys. Chem. 1991. v. 95. p. 4483-4489.
5. Parc R., Champagnon B., Dianoux J., Jarry P., Martinez V. Anorthite and CaAl₂Si₂O₈ glass: low frequency Raman spectroscopy and neutron scattering // J. Non-Cryst. Solids. 2003. v. 323. p. 155–161.
6. Giordano D., Russell J.K., Dingwell D.B. Viscosity of magmatic liquids: a model. // Earth and Planetary Science Letters. 2008. v. 271. № 1-4. p. 123-134.
7. Пащенко А.А., Сербин В.П., Паславская А.П. Армирование вязущих веществ минеральными волокнами. М.: Стройиздат. 1988. 197 с.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Гутников С.И., Малахо А.П., Лазорак Б.И., Логинов В.С. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон (БНВ). // Журн. неорганической химии. 2009. т. 54. № 2. с. 223 - 228.
2. Гутников С.И. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон (БНВ). // XV Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ». Секция - Фундаментальное материаловедение. Москва. 8 – 11 апреля. 2008. с. 34.
3. Гутников С.И., Лазорак Б.И. Влияние оксида алюминия на свойства минеральных волокон. // VIII Всероссийская научно-практическая конференция «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья». Белокуриха. 21 -23 мая. 2008. с. 47.
4. Гутников С.И., Моисеев Е.А., Лазорак Б.И., Годунов И.А. Исследование физико-химических свойств минеральных волокон. // VII Всероссийская научно-практическая конференция «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья». Бийск. 22 – 24 мая. 2007. с. 35.
5. Лазорак Б.И., Моисеев Е.А., Гутников С.И. Получение и изучение физико-механических свойств непрерывных волокон. Методическое руководство к задаче лабораторного практикума по дисциплине «Химическая технология». М.: Изд-во МГУ. 2007. 62 с.