



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Маньлов Михаил Сергеевич

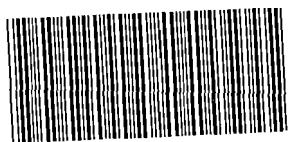
**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ БАЗАЛЬТОВОГО СЫРЬЯ
НА УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОЛОКОН**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

31 ОКТ 2013



005536611

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Лазорьяк Богдан Иосипович**
доктор химических наук, профессор
Химический факультет МГУ имени
М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты: **Кнютько Александр Валерьевич**
доктор химических наук, в.н.с.
Химический факультет МГУ имени
М.В. Ломоносова

Семин Михаил Александрович
кандидат технических наук, доцент
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева

Ведущая организация: Московский государственный университет
тонких химических технологий имени
М.В. Ломоносова (МИТХТ)

Защита состоится 15 ноября 2013 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, МГУ, Химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова. Автореферат размещен на сайте ВАК.

Автореферат разослан 15 октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.51,
кандидат химических наук



Хасанова Н.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Базальтовые волокна (БВ) получают из горных пород магматического происхождения. Они обладают высокими показателями тепло- и звукоизоляционных характеристик, прочности и химической стойкости и в то же время являются экологически чистым материалом [1]. Это определяет высокие эксплуатационные качества материалов на основе базальтовых волокон и перспективу их применения в различных отраслях промышленности.

Применение волокон на основе базальта в тепло- и огнезащите предполагает их высокотемпературную стабильность (сохранение формы и механических свойств при термообработке), которая в первую очередь определяется кристаллизационной способностью материала. Кристаллизация волокон при термообработке приводит к резкому падению их прочностных характеристик, а кристаллизация в стекломассе – к обрывности при формовании базальтового волокна.

Определение условий кристаллизации волокон* и способов её управления имеет научное и практическое значение. Важной технологической задачей является разработка методов модификации минерального сырья и определение условий получения модифицированных волокон с пониженной кристаллизационной способностью и улучшенными показателями прочности и термической устойчивости.

Цель работы

Цель работы состояла в определении условий и закономерностей процесса кристаллизации волокон и разработке методов модификации минерального сырья для получения волокон с заданными физико-химическими свойствами. Поставленная цель включала в себя выполнение следующих задач:

- Получение волокон и исследование условий кристаллизации, происходящей в них при термической обработке в различных атмосферах.

* В данной работе понятие «волокно» подразумевает непрерывное волокно, полученное из природного андезито-базальта Сильцевского месторождения (Карпаты, Украина).

- Определение условий получения волокон на базе модифицированных стекол[†], исследование их структуры, термических свойств и прочностных характеристик.

Научная новизна

Установлена последовательность фазовых превращений при кристаллизации волокон при термообработке и влияние на нее предварительного восстановления ионов железа водородом.

Впервые изучены процессы кристаллизации и термическая устойчивость базальтовых волокон с пониженным содержанием катионов железа. Показано, что обезжелезные волокна имеют значительно меньшую плотность, более высокий показатель модуля упругости и лучше сохраняют механические свойства при нагревании, чем волокна из природного базальта.

Впервые получены волокна, легированные оксидом фосфора. Установлено, что введение P_2O_5 увеличивает степень связности (полимеризации) структуры, понижает вязкость стекла и температуру получения волокон. Установлено, что увеличение содержания P_2O_5 до 4 мас. % повышает прочность и модуль упругости волокон.

Практическая значимость работы

Описанный в работе метод получения стекол с пониженным содержанием железа, а также экспериментальные данные по фосфатному легированию стекол могут быть использованы для получения волокон с пониженной кристаллизационной способностью и улучшенными механическими свойствами.

На защиту выносятся

- Установленная последовательность фазовых превращений при кристаллизации волокон в различных атмосферах.
- Влияние понижения концентрации оксида железа в стеклах на условия получения и свойства волокон на их основе.

[†] В данной работе понятие «стекло» подразумевает стекло, полученное из природного андезито-базальта Сильцевского месторождения (Карпаты, Украина)

- Влияние фосфатного легирования стекол на условия получения, структуру и свойства волокон на их основе.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены на XVIII и XIX Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2011» (Москва, 2011) и «Ломоносов-2012» (Москва, 2012), XVI междисциплинарном международном симпозиуме "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ODPO-16) (Ростов-на-Дону – Туапсе, 2013), а также 23-м международном конгрессе по стеклу «ICG 2013» (Прага, 2013).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 2 статьи и тезисы 4 докладов на конференциях.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность к.х.н. Похолку К.В., к.х.н. Гутникову С.И. и к.х.н. Архангельскому И.В. за консультации во время выполнения диссертационной работы и обсуждение результатов. Автор благодарит к.х.н. Дунаева А.В., к.х.н. Рошину И.А., к.х.н. Морозова В.А. и к.х.н. Савилова С.В. за помощь в проведении анализа стекол и волокон различными методами.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, пяти глав экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, изложенных на 121 странице. Работа содержит 70 рисунков и 19 таблиц, библиография включает 150 библиографических ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Обзор литературы содержит систематизированные и обобщенные данные по строению и свойствам стеклообразующих силикатных систем, а также процессам микрорасплаивания и упорядочения их структуры. Особое внимание уделено влиянию концентрации и валентно-координационного состояния ионов железа на ликвационные и кристаллизационные процессы в силикатных стеклах схожего с базальтовым сырьем химического состава. Также рассмотрено воздействие фосфатного легирования на структуру и свойства силикатных стекол и расплавов.

Экспериментальная часть состоит из 5 глав, в которых представлены: описание методик проведения экспериментов, данные о получении и модификации стекол и волокон, а также результаты исследования их физико-химических свойств методами рентгенофазового (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА), электронной микроскопии, КР- и мессбауэровской спектроскопии. Плотность стекол измеряли методом гидростатического взвешивания. Механические характеристики волокон определяли на разрывной машине в соответствии с ГОСТ 6943.5-79.

Получение стекол и волокон на их основе

Базальтовое стекло (БС) получали на основе минерального сырья Сильцевского месторождения (Карпаты, Украина). Процесс варки шихты в высокотемпературной печи состоял из четырех этапов: нагрев до 1100 °С со скоростью 300 °/ч; с 1100 до 1400 °С – 50 °/ч (медленный нагрев в этом температурном диапазоне необходим для предотвращения бурного газовыделения в процессе разложения базальтовой породы); с 1400 до 1600 °С – 300 °/ч; выдержка при 1600 °С в течение 24 ч для гомогенизации стекломассы. Затем расплав закаливали в воду. Полученное стекло является рентгеноаморфным и имеет следующий химический состав (в мас.%): (55.7±0.6)

SiO₂, (15.4±0.4) Al₂O₃, (10.5±0.2) Σ(FeO + Fe₂O₃), (8.7±0.3) CaO, (4.0±0.1) MgO, (2.3±0.1) K₂O, (2.3±0.2) Na₂O и (1.1±0.1) TiO₂.



Рис. 1 Схема лабораторной установки для получения непрерывного волокна.

Волокно получали на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1. Нижний температурный предел выработки волокна составил 1420 °С. Образцы волокон для исследований получали при температуре расплава 1470 °С и температуре подфильтровой зоны 650 °С, регулируя скорость вращения наматывающего барабана таким образом, чтобы диаметр получаемого волокна находился в пределах 10±1 мкм. Данные РФА указывают на рентгено-аморфность полученных воло-

кон. Предел прочности волокон[‡] на разрыв составил 1.86±0.10 ГПа, модуль упругости – 50±3 ГПа.

Исследование механизма кристаллизации волокон в различных атмосферах

Термические свойства и кристаллизационную способность волокна из исходного сырья исследовали методом дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализа в атмосфере воздуха. По термоаналитической кривой (рис. 2) определяли температурный интервал, в котором происходит переход аморфной матрицы из упруго-хрупкого в вязко-текучее состояние

[‡] Все волокна, полученные в настоящей работе, не содержат замасливателя.

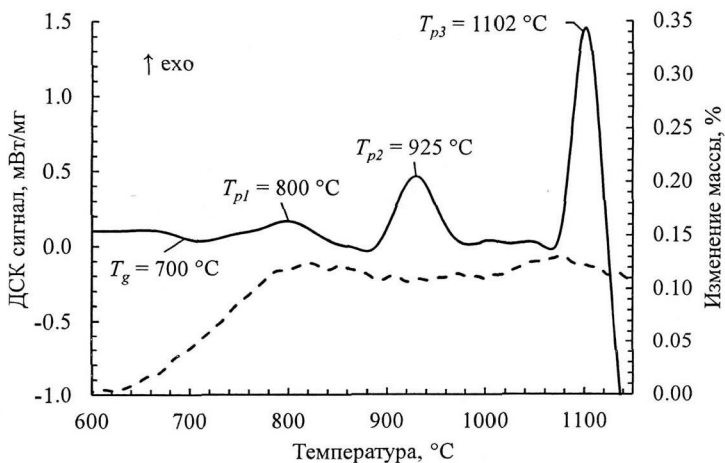


Рис. 2 Кривые ДСК (сплошная линия) и ТГ (пунктирная линия) волокна, полученные на воздухе со скоростью нагрева 10 °/мин.

(точка перегиба на кривой соответствует температуре стеклования, T_g), а также положение экзотермических эффектов с температурными максимумами T_{p1} , T_{p2} и T_{p3} , соответствующих кристаллизации разных фаз, происходящей в волокне (погрешность измерения температуры $\Delta T = \pm 2^\circ$).

Для определения последовательности фазовых превращений волокно отжигали на воздухе в течение 24 ч при температурах 700, 800, 850, 900, 950, 1000 и 1100 °С, затем проводили рентгенофазовый анализ полученных образцов (рис. 3).

Кристаллическая фаза, образующаяся при 800 °С, идентифицирована как смесь 27 мас.% шпинелида (железосодержащий минерал со структурой шпинели) и 73 мас.% пироксена (цепочечный силикат).

Повышение температуры отжига до 950 °С приводит к увеличению доли пироксена – фонотефрита $[(Mg, Fe, Al, Ti)(Ca, Mg, Fe, Na)(Si, Al)_2O_6]$, ICDD №88-856], кристаллизации которого соответствует экзотермический эффект с температурным пиком $T_{p2} = 925^\circ C$ (рис. 2). При этом шпинельная фаза может частично или полностью входить в состав цепочечного силиката [2].

Выше 1000 °С наблюдается разрушение цепочечных силикатных структур,

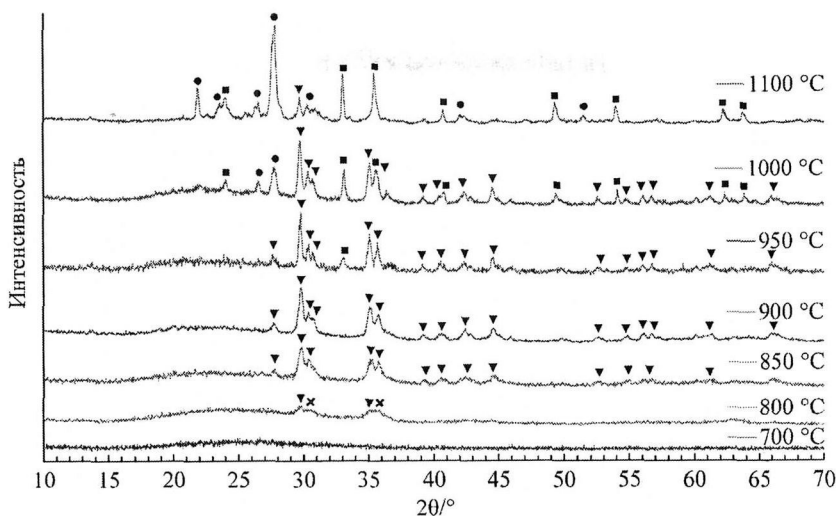


Рис. 3 Дифрактограммы волокон, термически обработанных на воздухе [× — шпинелид, ▼ — пироксен, ■ — гематит, ● — плагиоклаз].

сопровождающееся образованием низкомолекулярной железосодержащей фазы — гематита [α - Fe_2O_3 , ICDD №89-598], и начинается формирование плагиоклаза — каркасного силиката изоморфного ряда альбит [$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, ICDD №71-1151] — анортит [$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, ICDD №41-1486]. Кристаллизации плагиоклаза соответствует экзотермический эффект с максимумом $T_{p3} = 1102^\circ\text{C}$ (рис. 2). Дальнейшее повышение температуры приводит к понижению вязкости аморфной матрицы волокна и плавлению кристаллических фаз.

Обработка волокна в изотермических условиях до $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 24 ч не позволяет выделить зародышеобразующую фазу даже при низких температурах — рефлекс пироксена и шпинелида накладываются друг на друга (рис. 3). Для выделения первичной кристаллической фазы экспериментально подбирали такие условия отжига волокна, при которых кристаллы шпинелида сформировались бы до образования пироксена. Положительного результата удалось добиться термообработкой волокна в течение 1 ч при 850°C . Положение и интенсивность рефлексов на дифрактограмме отожженного волокна (рис. 4)

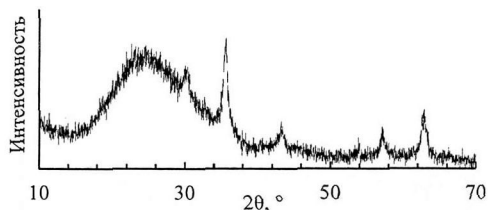


Рис. 4 Дифрактограмма волокна, отожженного на воздухе в течение 1 ч при 850 °С.

соответствуют магнезиоферриту $[MgFe_2O_4, ICDD \text{ №}73-2211]$ – минералу со смешанной структурой шпинели [3].

Значения параметра Авраами n и энергии активации E_c кристаллизации шпинельной, пироксеновой и плагиоклазовой фаз рассчитаны на базе данных ДТА, проведенного при разных скоростях нагрева (10, 20 и 30 °/мин) с помощью наиболее часто используемых в научных работах уравнений: Аугиса-Беннета [4], Киссинджера [5] и Магадевана [6]. Результаты расчетов кинетических параметров кристаллизации исходного волокна на воздухе приведены в таблице 1.

Таблица 1 Кинетические параметры кристаллизации волокон на воздухе.

Кинетический параметр	Шпинелид (T_{p1})	Пироксен (T_{p2})	Плагиоклаз (T_{p3})
E_c (Киссинджер), кДж/моль	165±14	267±25	855±35
E_c (Магадеван), кДж/моль	186±12	287±18	880±30
n (Аугис-Беннет)	3.0±0.2	2.1±0.2	1.5±0.1

Энергия активации формирования шпинелида ниже, чем пироксена, что логично, поскольку образование цепочечных кристаллических структур требует больших энергозатрат по сравнению кристаллизацией низкомолекулярной шпинельной фазы. Параметр Авраами n для шпинелида равен 3.0, а для пироксена – 2.1, что говорит о трех- и двумерном характере роста кристаллов на фиксированном количестве зародышей соответственно [7]. В свою очередь образование зародышей плагиоклаза требует значительного избытка энергии из-за его каркасной структуры. Параметр n , равный 1.5, соответствует одномерному росту частиц, что подтверждает СЭМ поверхности волокна, отожженного при 1100 °С, на которой присутствуют игловидные кристаллы плагиоклаза размером ~1.5×0.3 мкм.

Структурно-координационное состояние ионов железа в исходном волокне при термической обработке исследовали методом мессбауэровской спектроскопии. Спектры исходного и термически обработанных волокон

представлены на рис. 5.

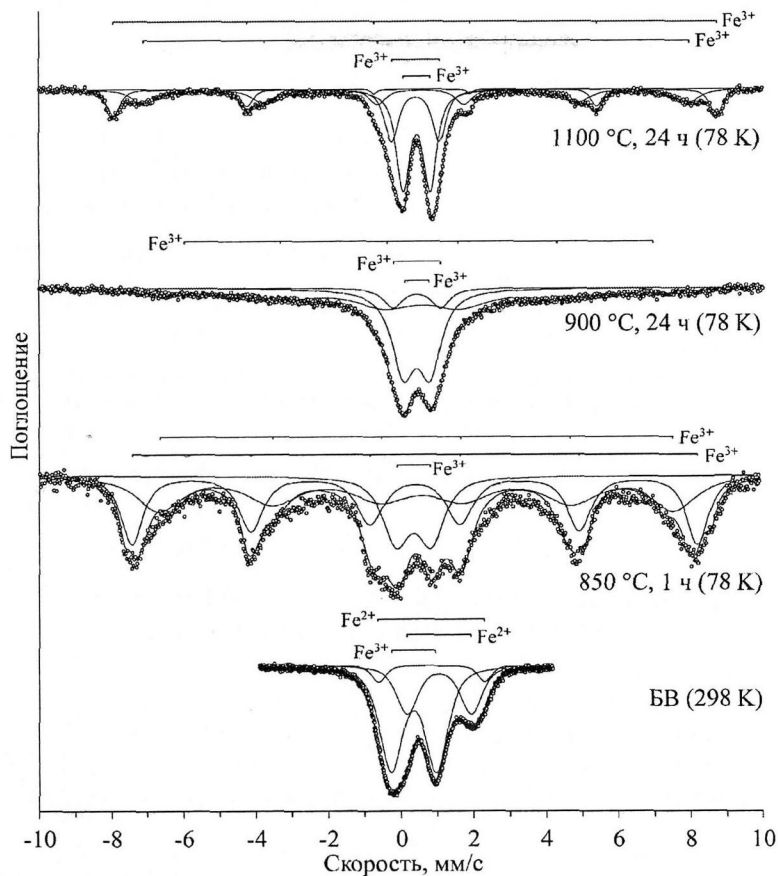
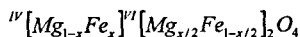


Рис. 5 Мессбауэровские спектры исходного (БВ) и термически обработанных на воздухе волокон (в скобках приведены температуры получения спектров).

Спектр неотожженного волокна представляет собой суперпозицию вкладов двух- и трехвалентных ионов железа в парамагнитном состоянии с соотношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ равным 35/65 (рис. 5). Заметное уширение линий в спектре свидетельствует об отсутствии дальнего порядка и значительном искажении кислородных полиэдров, координирующих атомы железа.

Отжиг волокна при температуре 850 °C в течение 1 ч приводит к полному окислению ионов железа до Fe^{3+} , чему соответствует увеличение массы на кривой

ТГ (рис. 2), и появлению в спектре сверхтонкого расщепления, что связано с кристаллизацией магнитоупорядоченной фазы $MgFe_2O_4$ (рис. 4). Получение спектра при температуре жидкого азота увеличивает долю секстетной составляющей в спектре с 64 до 83 мол.% за счет уменьшения квадрупольного дублета, что свидетельствует о нахождении частиц $MgFe_2O_4$ в суперпарамагнитном состоянии при нормальных условиях [8]. Общая формула магнезиоферрита, предполагающая структуру смешанной шпинели с распределением ионов Mg^{2+} и Fe^{3+} по тетраэдрическим (VI) и октаэдрическим (VI) пустотам, имеет следующий вид [3]:



Значение x соответствует количеству катионов Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении. Для нормальной шпинельной структуры $x = 0$, для обращенной $x = 1$; $x = 2/3$ соответствует случайному распределению ионов Mg^{2+} и Fe^{3+} по подрешеткам. Для образца отожженного волокна соотношение ${}^{IV}[Fe^{3+}]/{}^{VI}[Fe^{3+}]$ равно $\sim 42/41$, что соответствует $x = 1$, то есть структуре обращенной шпинели.

Увеличение температуры отжига до $900\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к изменению магнитного состояния ионов Fe^{3+} , что подтверждает предположение о переходе ионов железа из структуры шпинелида в состав пироксеновой фазы. При $1100\text{ }^\circ\text{C}$ реализуется частичное разложение пироксена, сопровождающееся образованием низкомолекулярных железосодержащих фаз, в частности гематита (рис. 3), которому соответствует секстетная составляющая в мессбауэровском спектре, полученном при 78 K , с величиной внутреннего поля $\sim 490\text{ кЭ}$ (рис. 5).

Таким образом, кристаллизация в волокнах при термообработке на воздухе начинается с полного окисления ионов железа и формирования суперпарамагнитных частиц магнезиоферрита, выступающих в роли центров кристаллизации и входящих в структуру пироксеновой фазы. По этой причине особый интерес представляет исследование влияния предварительного восстановления ионов железа в волокне на кристаллизационные процессы, происходящие при его последующей термообработке в инертной атмосфере. Можно предположить, что удаление катионов Fe^{3+} из волокна приведет к изменению условий фазообразования.

С этой целью исходные волокна отжигали в трубчатой печи в токе смеси

H_2/Ar 1:10 в течение 4 ч при различных температурах. Согласно данным рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии, термообработка при температуре 650 °С ($0.96T_g$, К) позволяет полностью восстановить ионы железа до степени окисления +2 при сохранении рентгеноаморфности волокна.

Термический анализ образцов исходного (БВ) и предвосстановленного (H_2 -БВ) волокон проводили в атмосфере аргона для предотвращения окисления ионов железа (рис. 6).

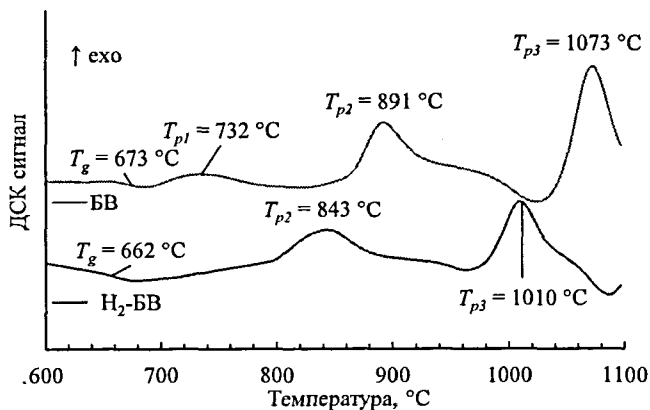
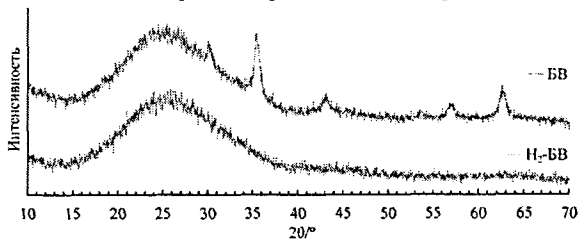


Рис. 6 Кривые ДСК исходного (БВ) и предвосстановленного (H_2 -БВ) волокон, полученные в атмосфере аргона со скоростью нагрева 10 °/мин.

Как следует из данных ДСК, увеличение содержания катионов Fe^{2+} понижает вязкость аморфной матрицы волокна и снижает температуру стеклования с 673 до 662 °С. С этим также связано смещение экзотермических пиков T_{p2} и T_{p3} , соответствующих кристаллизации пироксеновой и плагиоклазовой фаз, в сторону более низких температур. В то же время на кривой ДСК образца H_2 -БВ, в отличие от кривой образца БВ, отсутствует экзотермический эффект с температурным максимумом при $T_{pl} = 732$ °С. Отсутствие этого пика может быть связано с тем, что в предвосстановленном волокне не образуются зародыши шпинелида. Для проверки этого предположения волокна H_2 -БВ и БВ обрабатывали в аргене при температуре 850 °С в течение 1 ч. Дифрактограммы и мессбауэровские спектры

отожженных образцов представлены на рис. 7 и 8. В волокне, отожженном в ар-



гоне при 850 °С, присутствует кристаллическая шпинельная фаза, идентифицированная методом РФА как магнетит [Fe_3O_4 , ICDD №76-1849].

Рис. 7 Дифрактограммы волокон *BV* и *H₂-BV*, отожжённых в аргоне в течение 1 ч при 850 °С.

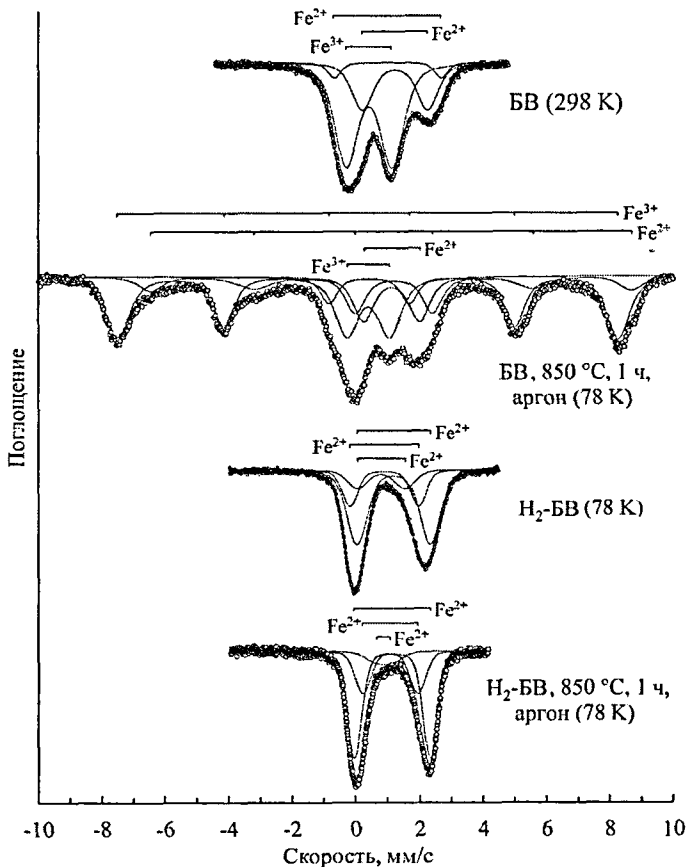


Рис. 8 Мессбауэровские спектры волокон *BV* и *H₂-BV* до и после термической обработки в аргоне (в скобках приведены температуры получения спектров).

Это также подтверждается наличием в мессбауэровском спектре отожженного в аргоне волокна *БВ* двух секстетов с изомерными сдвигами 1.16 ± 0.03 и 0.40 ± 0.03 мм/с (относительно α -Fe), соответствующих ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} в магнитоупорядоченном состоянии, с соотношением Fe^{2+}/Fe^{3+} равным $\sim 1/2$. При этом третья часть ионов железа остается в парамагнитной фазе. В свою очередь предвосстановленное волокно *Н₂-БВ* в результате термической обработки в аргоне не изменяется и остается рентгеноаморфным, что подтверждает данные термического анализа. Валентно-координационное состояние ионов железа в предвосстановленном и отожженном в аргоне при 850 °С волокне не изменяется, об этом свидетельствует идентичность мессбауэровских спектров этих двух образцов.

Согласно результатам рентгенофазового анализа волокон *БВ* и *Н₂-БВ*, отожженных при 900 °С в атмосфере аргона в течение 4 ч (рис. 9), в обоих образцах основной кристаллической фазой являются цепочечные силикаты: в *БВ* – гавайит [(Mg,Fe,Al,Ti)(Ca,Mg,Na,Fe)(Si,Al)₂O₆, ICDD №88-836], а в *Н₂-БВ* – авгит [(Ca,Na)(Fe,Mg)Si₂O₆, ICDD №82-1227]. При 1000 °С начинает кристаллизоваться плаггиоклаз. В предвосстановленном волокне, в отличие от исходного, не образуется гематит по причине отсутствия в нем катионов Fe^{3+} .

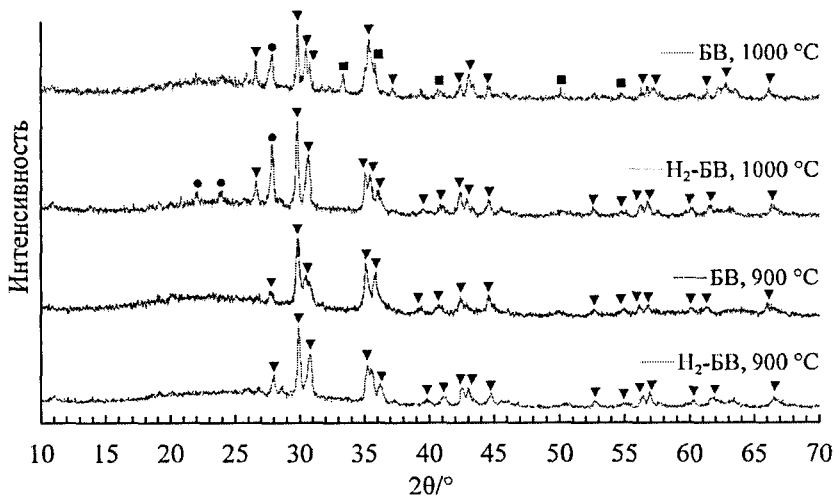
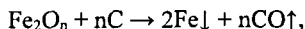


Рис. 9 Диффрактограммы волокон *БВ* и *Н₂-БВ*, отожженных в аргоне в течение 4 ч при разных температурах [▼ – пироксен, ● – плаггиоклаз, ■ – гематит].

Расчет кинетических параметров кристаллизации в волокнах *БВ* и *Н₂-БВ* в инертной атмосфере показал, что предварительное восстановление ионов железа в волокне не оказывает существенного влияния на величину энергии активации образования пироксеновой фазы.

Получение и исследование кристаллизационных свойств волокон с пониженным содержанием оксида железа

Для получения стекла с пониженным содержанием оксида железа шихту из исходного базальта варили в графитовом тигле, помещенном в алундовый для предотвращения его сгорания, при температуре 1550 °С в течение 20 ч. Металлическое железо с примесью углерода, образующееся в процессе восстановления базальта по реакции:



осаждалось на дне тигля. Восстановленное углеродом стекло отжигали на воздухе при температуре 1200 °С в течение 24 ч для удаления избытка углерода, карбидов и окисления мелкодисперсного металлического железа. Затем повторно варили при 1600 °С в течение 48 ч для плавления кристаллических фаз и освобождения расплава от газообразных включений, образующихся в результате разложения карбидов. Расплав стекла быстро закачивали в воду. Таким образом получили рентгеноаморфное обезжелезенное минеральное стекло (*С-БС*), химический состав которого в сравнении с природным (*БС*) приведен в таблице 2.

Таблица 2 Химический состав стекла до (*БС*) и после (*С-БС*) восстановления в графитовом тигле.

Образец	Содержание, мас.%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Σ(Fe ₂ O _n)
<i>БС</i>	55.7±0.6	15.4±0.4	8.7±0.3	4.0±0.1	2.3±0.1	2.3±0.2	1.1±0.1	10.5±0.2
<i>С-БС</i>	61.7±0.6	17.3±0.4	9.7±0.3	4.5±0.1	2.5±0.1	2.6±0.2	1.2±0.1	0.5±0.2

На лабораторной установке (рис. 1) из минерального стекла с пониженным содержанием оксида железа получали непрерывное волокно диаметром 10±1 мкм. Нижний температурный предел выработки составил 1450 °С, что на 30°

выше по сравнению с $T_{получ}$ исходного не обезжелезного волокна. Волокно вытягивали при температуре расплава 1530 °С и подфильерной зоны 680 °С. Данные РФА обезжелезного волокна (С-БВ) свидетельствуют о его аморфности.

Согласно результатам термического анализа волокна С-БВ (рис. 10), температура стеклования T_g в точке перегиба равна 750 °С, что на 50° выше, чем T_g исходного не обезжелезного волокна.

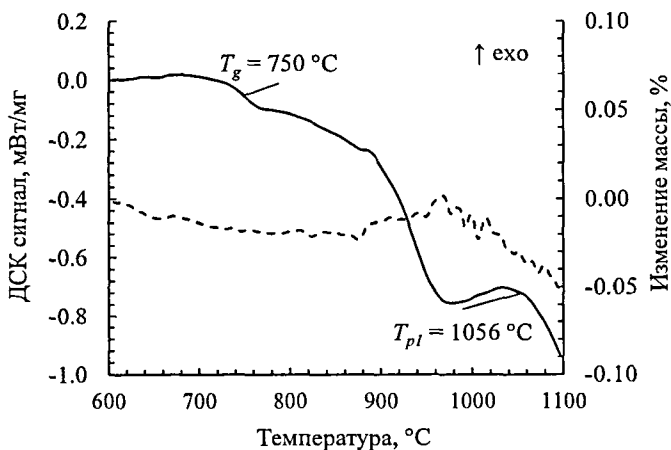


Рис. 10 Кривые ДСК (сплошная линия) и ТГ (пунктирная линия) волокна С-БВ, полученные на воздухе со скоростью нагрева 10 °/мин

Рентгенофазовый анализ волокна С-БВ, отожженного при температурах 700, 800, 900 и 1000 °С (рис. 11), показал, что экзотермический пик на термоаналитической кривой в интервале 900-1000 °С соответствует кристаллизации плагиоклаза – альбита $[(Na,Ca)Al(Si,Al)_3O_8]$, ICDD №41-1480]. В отличие от природных базальтовых волокон, в обезжелезных не образуются кристаллические фазы шпинелида и пироксена в процессе отжига при 900 °С.

На рис. 12-13 представлены данные механических испытаний волокон БВ и С-БВ до и после термообработки. Исходные прочности волокон БВ и С-БВ практически равны. В свою очередь модуль Юнга волокна С-БВ, характеризующий способность тетраэдров структуры поворачиваться относительно друг друга [9], на ~18 ГПа выше, чем для БВ. Для волокон БВ и С-БВ наблюдается ухудшение механических свойств после отжига на воздухе

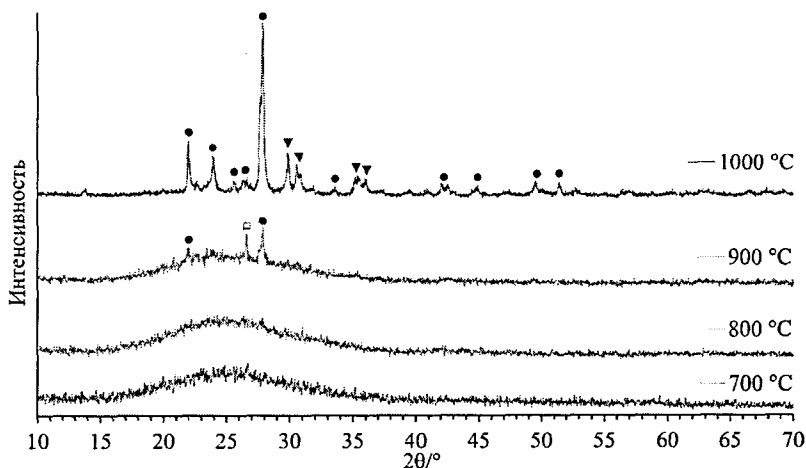


Рис. 11 Дифрактограммы волокон С-ВВ, термически обработанных в течение 24 ч при разных температурах [□ – кварц, ● – плагиоклаз, ▼ – пироксен].

при температурах выше 600 °С. Прочность волокна С-ВВ на разрыв в процессе термообработки изменяется в меньшей степени, чем для волокон ВВ. Существенные различия в величинах остаточной прочности появляются при 700 °С, а в результате отжига при температуре 800 °С волокна ВВ становятся настолько хрупкими, что измерение их механических характеристик не представляется возможным. Модуль упругости волокон С-ВВ постепенно понижается с повышением температуры обработки, но остается выше, чем у ВВ.

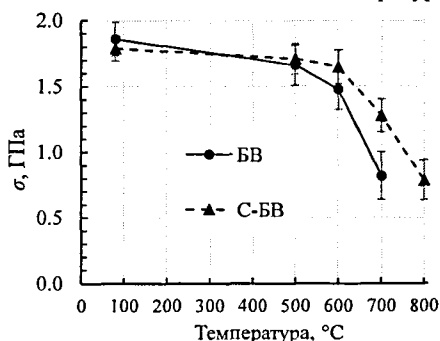


Рис. 12 Изменение прочности на разрыв образцов ВВ и С-ВВ после термической обработки на воздухе.

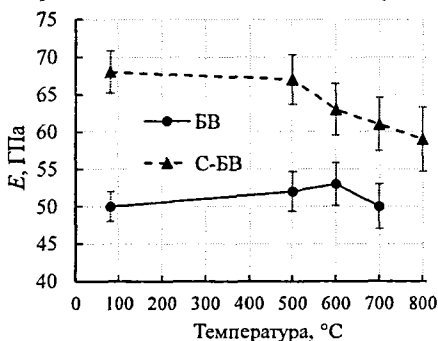


Рис. 13 Изменение модуля упругости образцов ВВ и С-ВВ после термической обработки на воздухе.

Таким образом, понижение концентрации оксида железа в базальтовом сырье увеличивает вязкость расплава и температуру получения непрерывного волокна, но в то же время улучшает его термические свойства, повышая стабильность аморфной матрицы при высоких температурах.

Получение и исследование кристаллизационных свойств фосфорсодержащих волокон

В качестве прекурсора для фосфатного легирования базальтового сырья выбрали безводный пирофосфат аммония марки «хч».

Для получения стекол, содержащих 2, 4, 6 и 16 мас.% P_2O_5 , готовили смеси базальтовой шихты с 3.4, 6.7, 10.0 и 24.8 мас.% $(NH_4)_4P_2O_7$ соответственно. Смеси варили в платинородиевом тигле, расплавы закачивали в воду. Таким образом получали аморфные фосфорсодержащие стекла, химический состав которых приведен в таблице 3.

Таблица 3 Химический состав фосфорсодержащих стекол.

Образец	Содержание, мас.%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Σ(Fe ₂ O _n)	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
	±0.6	±0.4	±0.2	±0.3	±0.1	±0.1	±0.2	±0.1	±0.3
БС	55.7	15.4	10.5	8.7	4.0	2.3	2.3	1.1	—
Р-БС2	54.7	14.8	10.4	8.5	3.9	2.3	2.3	1.1	2.0
Р-БС4	53.6	14.5	10.2	8.3	3.8	2.2	2.3	1.1	4.0
Р-БС6	52.7	14.1	10.1	8.1	3.7	2.2	2.2	1.0	5.9
Р-БС16	46.9	12.8	8.9	7.3	3.3	1.9	2.0	0.9	16.0

Структуру стекол, легированных оксидом фосфора, исследовали спектроскопией комбинационного рассеяния.

На рисунке 15 представлены разностные кривые, полученные вычитанием спектра исходного стекла из спектров фосфорсодержащих стекол. Интенсивность полосы около 920 см⁻¹ уменьшается с увеличением содержания оксида фосфора, в то время как интенсивность полосы около 1125 см⁻¹ увеличивается. Это говорит о возрастании количества структурных единиц Q³ по сравнению с Q² (рис. 14), откуда следует, что повышается степень связности

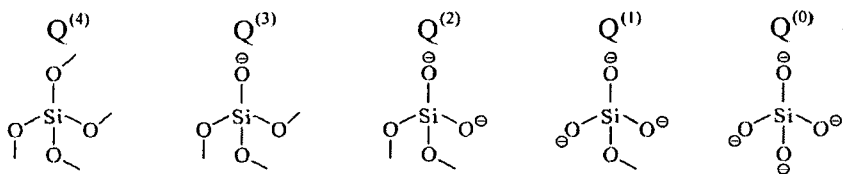


Рис. 14 Обозначение структурных единиц в силикатных стеклах [10]

структуры в целом. При введении P_2O_5 наблюдается появление новой полосы в области 1130 см^{-1} . Причем ее интенсивность увеличивается с увеличением содержания P_2O_5 в стеклах. Вероятно, это обусловлено наложением на характеристическую область структурных единиц Q^3 новой полосы, которую можно отнести к симметричным валентным колебаниям немостиковых атомов кислорода в ортофосфатных тетраэдрах PO_4^{3-} [11].



Рис. 15 Разностные кривые, полученные вычитанием из КР-спектров фосфорсодержащих стекол спектра стекла, не содержащего P_2O_5 .

Непрерывные волокна на основе стекол, содержащих 2, 4, 6 и 16 мас.% оксида фосфора (образцы *P-BB2*, *P-BB4*, *P-BB6* и *P-BB16* соответственно) получали на лабораторной установке (рис. 1). Увеличение содержания оксида фосфора в волокнах до 6 мас.% значительно снижает нижний температурный предел выработки волокон, что позволяет получать непрерывные волокна с более низкими энергозатратами. В случае состава с 16 мас.% P_2O_5 не удалось определить интервал выработки из-за постоянных обрывов волокна в процессе получения. Все полученные волокна не содержат кристаллических фаз.

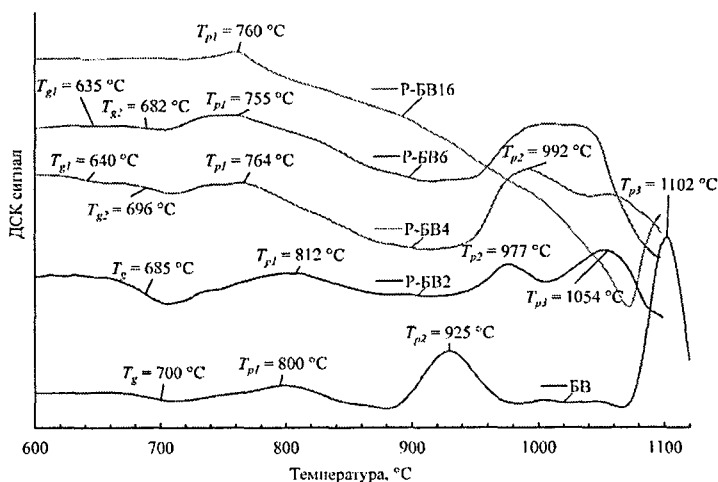


Рис. 16 ДСК кривые фосфорсодержащих волокон, полученные на воздухе со скоростью нагрева 10 °/мин.

Термические свойства фосфорсодержащих волокон исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. ДСК кривые представлены на рис. 16. Введение 2 мас.% P_2O_5 понижает температуру стеклования с 700 до 685 °С по отношению к исходному волокну (БВ). Несмотря на снижение вязкости, экзотермические эффекты T_{p1} и T_{p2} для волокна P-БВ2 смещены в сторону более высоких температур. Для образцов P-БВ4 и P-БВ6 наблюдается двойной переход в вязко-текучее состояние (температуры T_{g1} и T_{g2}), что может быть связано с активацией ликвационных процессов, сопровождающихся образованием аморфных фаз с разной вязкостью, при повышении концентрации P_2O_5 . Увеличение содержания P_2O_5 с 2 до 6 мас.% приводит к смещению экзотермических эффектов T_{g1} , связанных с кристаллизацией зародышеобразующей фазы, в сторону более низких температур и значительному уширению экзотермических эффектов в диапазоне 950-1100 °С.

Для определения изменения фазового состава продуктов кристаллизации волокон при введении оксида фосфора проведен РФА фосфорсодержащих волокон, отожженных в течение 24 ч при температурах 700, 800, 900 и 1000 °С. Полученные дифрактограммы представлены на рис. 17.

Термическая обработка при 800°C приводит к появлению на дифрактограммах образцов с 0-6 мас.% P₂O₅ рефлексов шпинелида. В то время как в образце *P-BB16* наблюдается кристаллизация смешанного кальций-

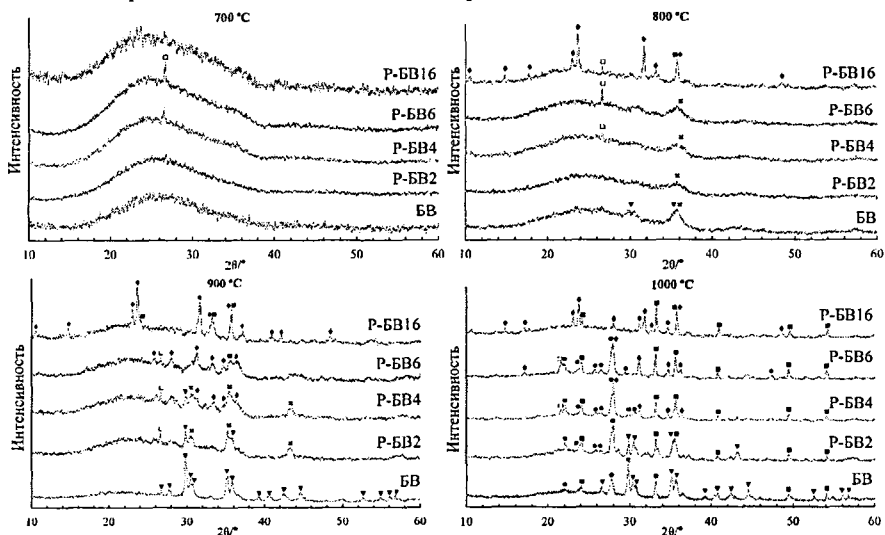


Рис. 17 Дифрактограммы отожженных фосфорсодержащих волокон [x – шпинелид, ● – плагиоклаз, ▼ – пироксен, ■ – гематит, □ – кварц, ◆ – фосфат]. магниевого фосфата [Ca₃Mg₃(PO₄)₄, ICDD №11-234], чему соответствует экзотермический эффект при T = 760 °C на термоаналитической кривой (рис. 16).

В волокне, полученном из природного базальта, отожженном при 900 °C, основной кристаллической фазой является пироксен (рис. 3). Содержание пироксена в отожженном фосфорсодержащем волокне снижается с увеличением концентрации оксида фосфора, и уже на дифрактограмме волокна *P-BB6* рефлексы цепочечного силиката полностью отсутствуют. В результате дестабилизации пироксена гематит начинает кристаллизоваться при более низких температурах. Вместе с тем в образцах *P-BB4* – *P-BB16* происходит образование фосфатной фазы.

В результате термической обработки при 1000 °C в волокнах *P-BB2* – *P-BB4* основными кристаллическими фазами являются плагиоклаз – альбит [(Na,Ca)Al(Si,Al)₃O₈, ICDD №41-1480] и гематит [α-Fe₂O₃, ICDD №89-598].

Количественное соотношение альбит/гематит уменьшается с увеличением содержания оксида фосфора. На дифрактограмме состава с 16 мас.% P_2O_5 вообще отсутствуют рефлексы кристаллических силикатов. Таким образом, добавление больших количеств P_2O_5 приводит к сильному изменению процесса кристаллизации волокон.

Для изучения влияния фосфатного легирования на механические свойства и термическую стойкость волокон их отжигали при температурах 500, 600 и 700 °С в течение 1 ч, затем проводили измерения прочности. Результаты экспериментов представлены на рис. 18-19.

Из анализа полученных данных следует, что прочность на разрыв и модуль упругости волокон возрастают с увеличением содержания оксида фосфора с 0 до 4 мас.%. Увеличение прочности может быть связано с возрастанием степени связности структуры в результате образования фосфатных комплексов двухвалентных ионов-модификаторов. Повышение модуля упругости связано с увеличением жесткости структуры.

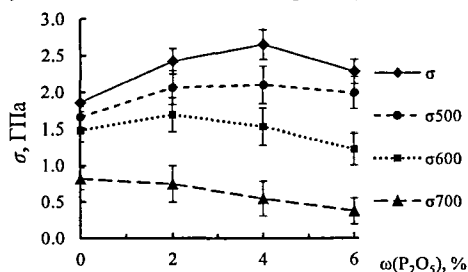


Рис. 18 Предел прочности на разрыв исходных и термически обработанных волокон с различным содержанием P_2O_5 .

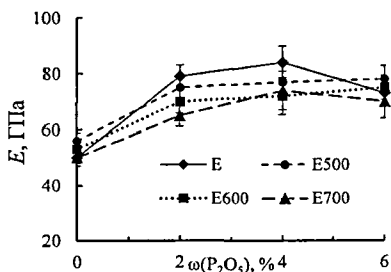


Рис. 19 Модуль упругости исходных и термически обработанных волокон с различным содержанием P_2O_5 .

В результате термической обработки показатели прочности снижаются для всех составов. В то же время показатели модуля упругости не претерпевают существенных изменений, поскольку его значение определяется по большей части химическим составом и характеризуется способностью тетраэдров структуры поворачиваться друг относительно друга [9]. Из данных, приведенных на рис. 18 следует, что потеря прочности увеличивается с

повышением содержания оксида фосфора, что может быть следствием возрастания дефектности структуры в результате активации ликвационных процессов в аморфной матрице волокна. Таким образом, фосфатное легирование базальтового сырья повышает механические характеристики получаемых на его основе волокон, но в то же время снижает их термическую стойкость.

Основные результаты и выводы работы

1. Определена последовательность фазовых превращений в волокнах при кристаллизации и рассчитаны кинетические параметры образования фаз. Установлено, что кристаллизация волокон на воздухе начинается с полного окисления ионов железа и образования суперпарамагнитных частиц $MgFe_2O_4$ со структурой обращенной шпинели, которые выступают в роли зародышей кристаллизации пироксеновой фазы.

2. Показано, что предварительное восстановление железа в волокне понижает температуру стеклования и температуры кристаллизации силикатов и предотвращает образование зародышей железосодержащей шпинельной фазы, не влияя на энергию активации кристаллизации пироксена.

3. Установлено, что удаление катионов железа из волокна предотвращает кристаллизацию шпинелидов и пироксенов в области температур до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, но в то же время увеличивает вязкость расплава обезжелезненного стекла и, как следствие, повышает температуру получения волокон. Показано, что волокна с пониженным содержанием катионов железа имеют значительно меньшую плотность, более высокий показатель модуля упругости и лучше сохраняют механические свойства при нагревании, чем волокна, полученные из природного базальта.

4. Установлено, что увеличение содержания P_2O_5 до 4 мас.% повышает прочность и модуль упругости волокон. Увеличение содержания P_2O_5 до 6 мас.% приводит к усилению ликвационных явлений в волокне и препятствует кристаллизации цепочечных силикатов, способствуя формированию кальций-магнелиевых фосфатов и гематита. Введение 16 мас.% P_2O_5 полностью изменяет процесс кристаллизации волокон, дестабилизируя и цепочечные, и каркасные силикатные фазы.

Цитируемая литература:

1. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых изделий. Москва: Теплоэнергетика, 2002. 412 с.
2. Кручинин Ю.Д., Белоусов Ю.Л. Образование шпинелидов в пироксеновых стеклах, содержащих окислы железа // Физика и химия стекла. 1976. Т. 2. № 4. С. 242-246.
3. Antao S.M., Hassan I., Parise J.B. Cation Ordering in Magnesioferrite, $MgFe_2O_4$, to 982 °C using in situ synchrotron X-ray powder diffraction // Amer. Mineral. 2005. Vol. 90. pp. 219-228.
4. Augis J.A., Bennett J.E. Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method // J. Thermal Anal. 1978. Vol. 13. pp. 283-292.
5. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // Anal. Chem. 1957. Vol. 29. pp. 1702-1706.
6. Mahadevan S., Giridhar A., Singh A.K. Calorimetric Measurements on As-Sb-Se Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1986. Vol. 88. pp. 11-34.
7. Karamanov A., Piscicella P., Pelino M. The Crystallisation Kinetics of Iron-Rich Glass in Different Atmospheres // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. Vol. 20. pp. 2233-2237.
8. Siddique M., Butt N.M. Effect of Particle Size on Degree of Inversion in Ferrites Investigated by Mossbauer Spectroscopy // Physica B. 2010. Vol. 405. pp. 4211-4215.
9. Пух В.П., Байкова Л.Г., Киреенко М.Ф., Тихонова Л.В., Казанникова Т.П., Синани А.Б. Атомная структура и прочность неорганических стекол // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. №. 5. С. 850-855.
10. Greaves G., Fontaine A., Lagarde P., Raoux D., Gurman S. J. Local Structure of Silicate Glasses // Nature. 1981. Vol. 293. pp. 611-616.
11. Баранов А.В. Исследование строения пирофосфатных стекол методами комбинационного и рентгеновского малоуглового рассеяния // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 4. С. 385-401.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Манылов М.С., Гутников С.И., Липатов Я.В., Похолок К.В., Филимонов Д.С., Лазоряк Б.И. Кристаллизация базальтовых непрерывных волокон в окислительной атмосфере // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 4. С. 565-573.
2. Gutnikov S.I., Manylov M.S., Lipatov Ya.V., Lazoryak B.I., Pokholok K.V. Effect of the Reduction Treatment on the Basalt Continuous Fiber Crystallization Properties // J. Non-Cryst. Solids. 2013. V. 368. P. 45-50.
3. Манылов М.С. Исследование процесса кристаллизации базальтовых непрерывных волокон // Материалы XVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Секция Химия. Москва. Россия. 11-15 апреля. 2011.
4. Манылов М.С. Кристаллизация базальтовых непрерывных волокон в восстановительной атмосфере // Материалы XIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Секция Химия. Москва. Россия. 9-13 апреля. 2012.
5. Gutnikov S.I., Manylov M.S., Kartashov A.A., Lazoryak B.I. Crystallization in Basalt Glasses and Fibers on Their Base // The 23rd International Congress on Glass. Prague. Czech Republic. July 1-15. 2013. P. 282.
6. Манылов М.С., Гутников С.И., Лазоряк Б.И. Влияние понижения содержания оксида железа в базальтовых стеклах на кристаллизационные свойства непрерывных волокон на их основе // XVI междисциплинарный, международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ODPO-16). Ростов-на-Дону – Туапсе. Россия. 7-12 сентября. 2013. С. 26-28.

Подписано в печать 15 октября 2013 г.
Объем 1,0 усл. п. л. Тираж 120 экз.
Отпечатано в типографии «Реглет». Заказ № 125
119526 г. Москва, пр-т Вернадского, д. 39
www.reglet.ru, тел. +7 495 363 78 90