



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. Роцину 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 ( $5000 \text{ см}^2$ ) 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:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  марки не ниже «х.ч.». Массовая доля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
<b>А130</b>	2.9(1)	2.1(1)	2.1(1)	30.1(4)	41.9(6)	9.8(3)	1.2(1)	9.6(2)
<b>А126</b>	3.1(2)	2.2(1)	2.2(1)	26.0(4)	44.3(6)	10.3(3)	1.3(1)	10.1(2)
<b>А122</b>	3.3(2)	2.4(1)	2.4(1)	22.0(4)	46.7(6)	10.9(3)	1.3(1)	10.7(2)
<b>А119</b>	3.4(2)	2.5(1)	2.4(1)	19.0(4)	48.6(6)	11.3(3)	1.4(1)	11.1(2)
<b>А115</b>	3.6(2)	2.6(1)	2.6(1)	15.0(4)	50.9(6)	11.9(3)	1.4(1)	11.7(2)
<b>А110</b>	3.8(2)	2.7(1)	2.7(1)	10.0(4)	53.4(6)	12.5(3)	1.5(1)	12.2(2)
<b>А15</b>	4.0(2)	2.9(1)	2.9(1)	5.0(4)	57.0(6)	13.3(3)	1.6(1)	13.0(2)
<b>А10</b>	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.

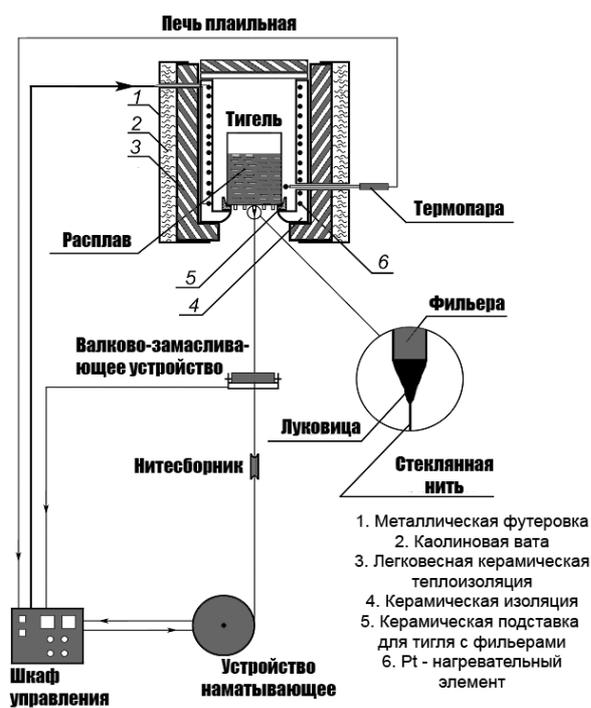


Рис. 1. Схема работы лабораторной установки для получения непрерывного волокна.

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 ( $M_k = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO})$ ), 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 **Al0** 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	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_v, ^\circ\text{C}$
Al30	нестабильный процесс	
Al26	1510 ± 10	1550 ± 10
Al22	1440 ± 10	1510 ± 10
Al19	1390 ± 10	1460 ± 10
Al15	1360 ± 10	1440 ± 10
Al10	1330 ± 10	1390 ± 10
Al5	1270 ± 10	1310 ± 10
Al0	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 немостиковых кислородов,  $\text{T} = \text{Si}$  и  $\text{Al}$  - число катионов-сеткообразователей (в иностранной литературе это соотношение обозначается  $\text{NBO}/\text{T}$  [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 ( $f_{Al} = (\gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO}) / \gamma_{Al_2O_3}$ ,  $\gamma_i$  - 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  $M_2O-MO-SiO_2-Al_2O_3$ :

$NMK = \gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO} - \gamma_{Al_2O_3}$ , т. е. степень полимеризации максимальна при  $f_{Al} = (\gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO}) / \gamma_{Al_2O_3} = 1$ , ( $\gamma_i$  - 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 ( $\sigma$ ) и модуля упругости (E) базальтовых волокон.*

Состав	$f_{Al}$	НМК/Т [2]	$\sigma$ , ГПа	E, ГПа
<b>Al26</b>	0.86	-0.12	1.92(8)	44.2(9)
<b>Al22</b>	1.07	-0.05	2.53(5)	53.8(8)
<b>Al19</b>	1.28	0.01	2.32(6)	49.2(8)
<b>Al15</b>	1.67	0.09	2.13(5)	42.8(9)
<b>Al10</b>	2.68	0.20	1.62 (5)	37.7(9)
<b>Al5</b>	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.

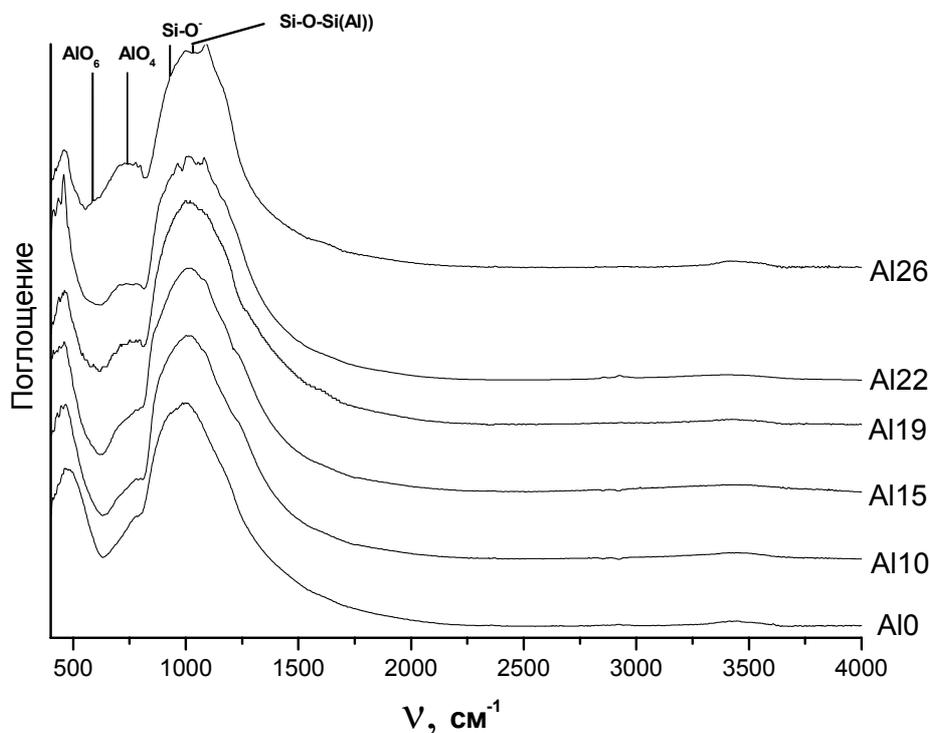


Рис. 2. ИК-спектры волокон и стекла состава Al0.

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<sup>-</sup> ( $820 - 925 \text{ см}^{-1}$ ). 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 AlO<sub>4</sub>. 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  $\text{AlO}_5$  и  $\text{AlO}_6$ , максимумы которых лежат при  $670 \text{ см}^{-1}$  и  $556 \text{ см}^{-1}$ , 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 **А110 - А126** наблюдается только широкий пик с центром в области 50 мд, который отвечает сигналу  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрическом окружении ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) [4]. В то же время отсутствует пик в области 5 - 10 мд, характеризующий  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрическом окружении ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ).

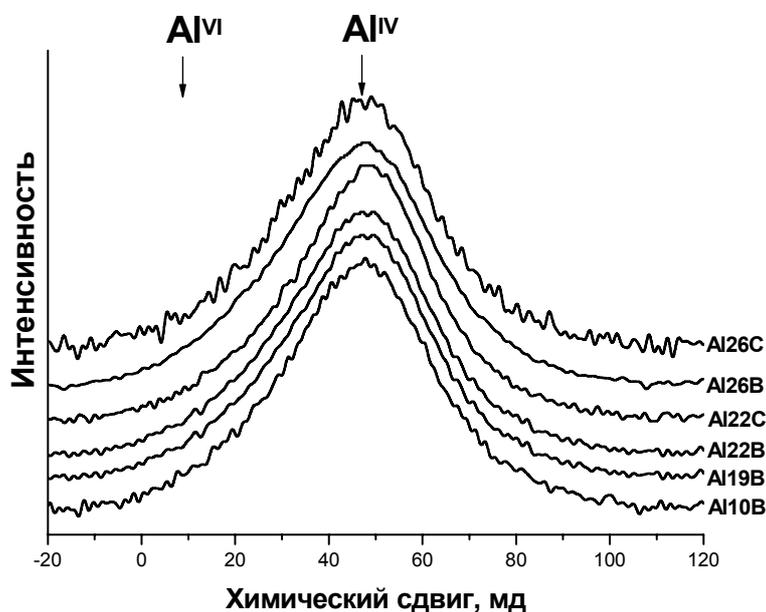


Рис. 3. ЯМР спектры высокого разрешения при вращении под магическим углом образцов базальтовых стекол и волокон (В – волокна, С – стекла).

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.

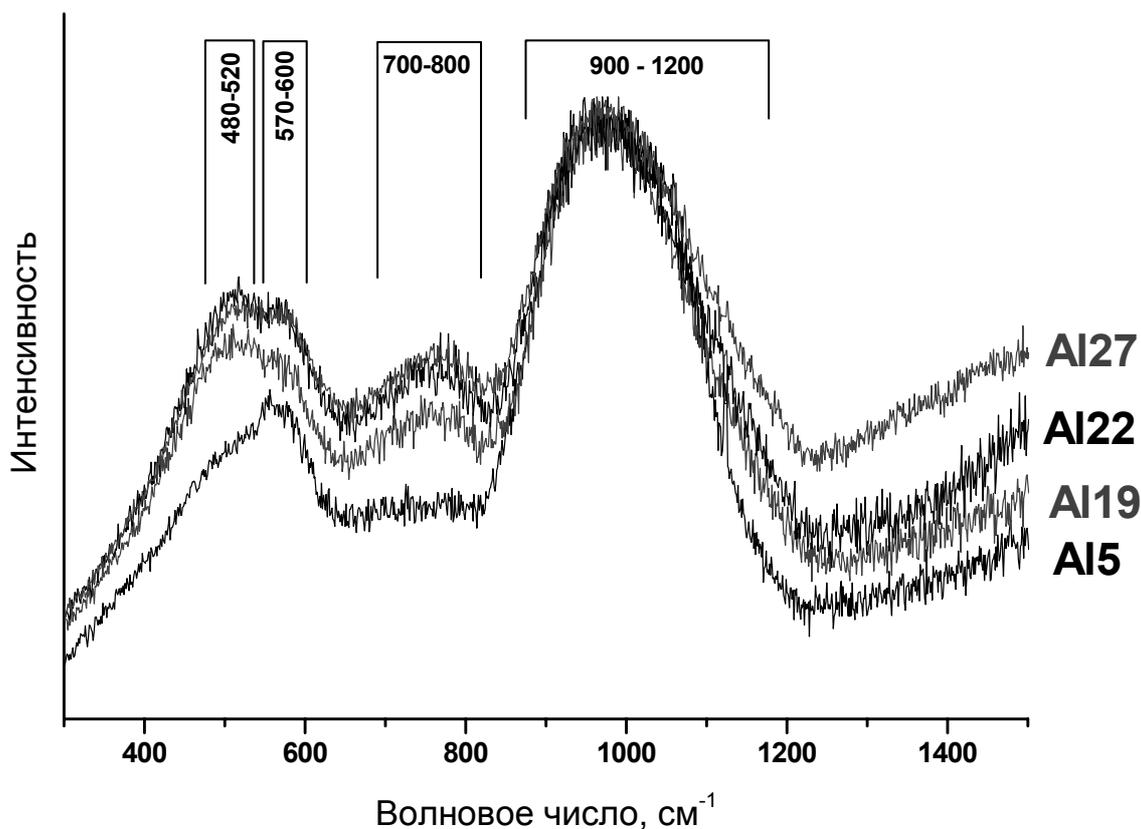


Рис. 4. Низкочастотная (200-600 см<sup>-1</sup>), среднечастотная (600-800 см<sup>-1</sup>) и высокочастотная (800-1200 см<sup>-1</sup>) области колебаний на КР-спектрах полученных волокон.

Высокочастотная область спектра является суперпозицией полос, соответствующих колебаниям в тетраэдрах SiO<sub>4</sub> с разным соотношением мостиковых и немостиковых атомов кислорода (Q<sup>n</sup>) и в алюмосиликатных группировках Q<sup>4</sup>(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.

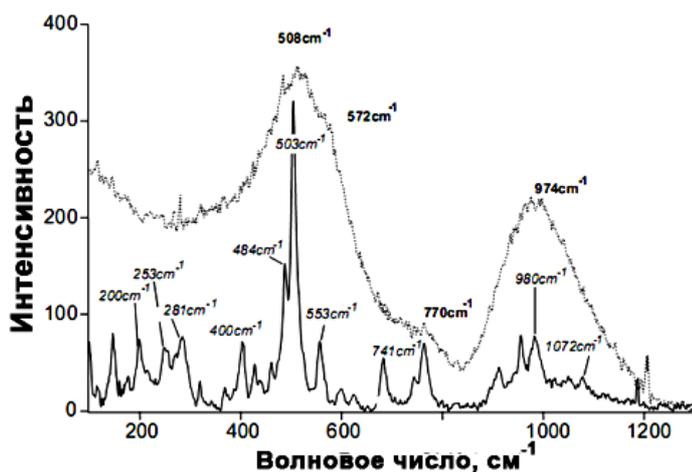


Рис. 5. КР-спектры анортита в кристаллическом (сплошная линия) и стеклообразном состояниях (пунктирная линия)[5].

Полоса в области 480 – 520  $\text{см}^{-1}$ , которая отсутствует для стекла без оксида алюминия  $\text{Al}_0$ , 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 **Al19 - Al26** (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 **Al5 - Al15** после отжига становятся значительно более

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

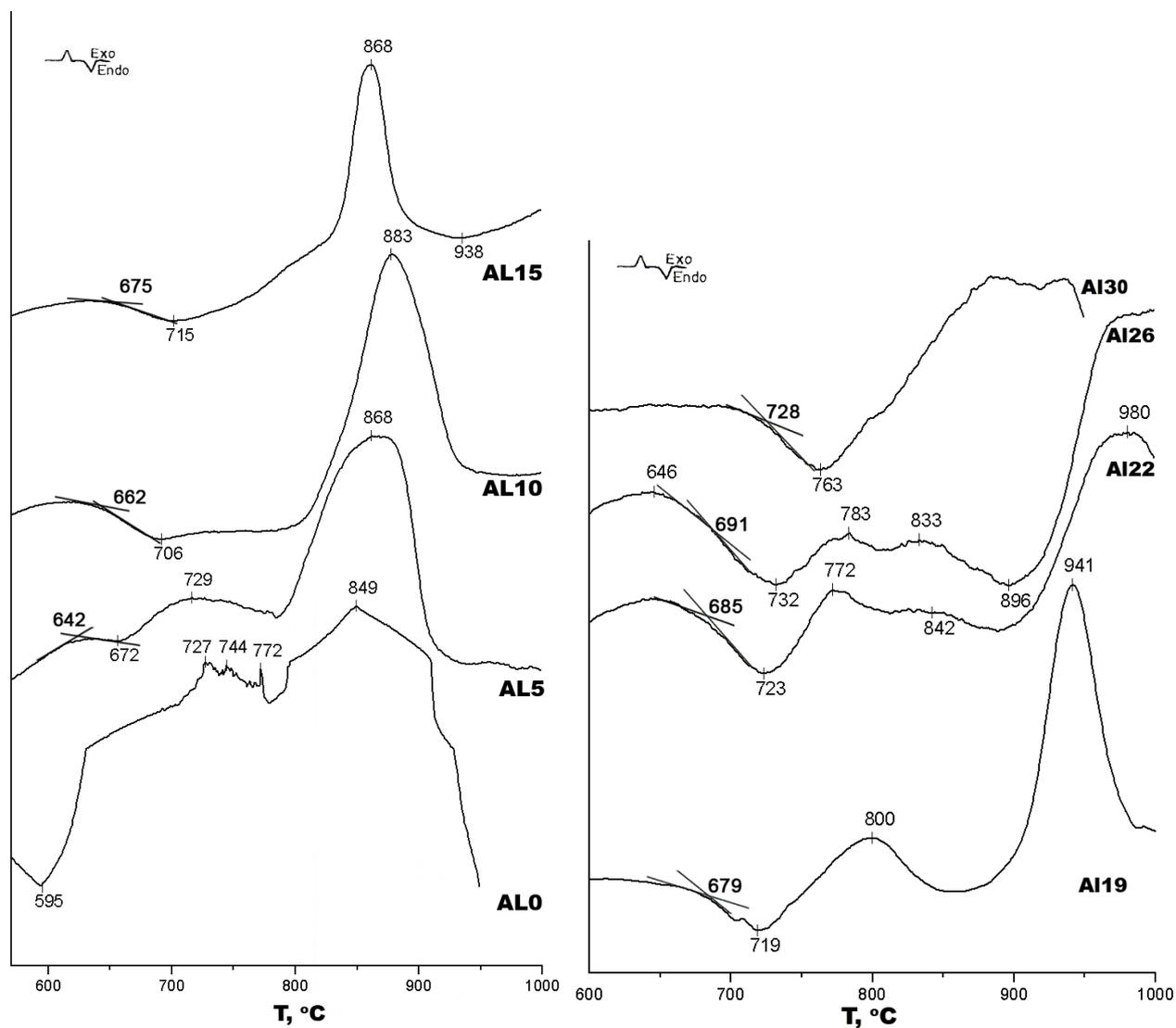


Рис. 6. Кривые ДСК волокон состава Al5-Al26 и стекла состава Al0 и Al30.

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
<b>A10*</b>	595	-	-
<b>A15</b>	642	729 (М)	868 (Пр)
<b>A110</b>	662		883 (Пр)
<b>A115</b>	675		868 (Пр)
<b>A119</b>	679	800 (М+Пр)	941 (Пл)
<b>A122</b>	685	772-842 (М+Пр)	980 (Пл)
<b>A126</b>	691	783-833 (М+Пр)	980 Пл)
<b>A130*</b>	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.

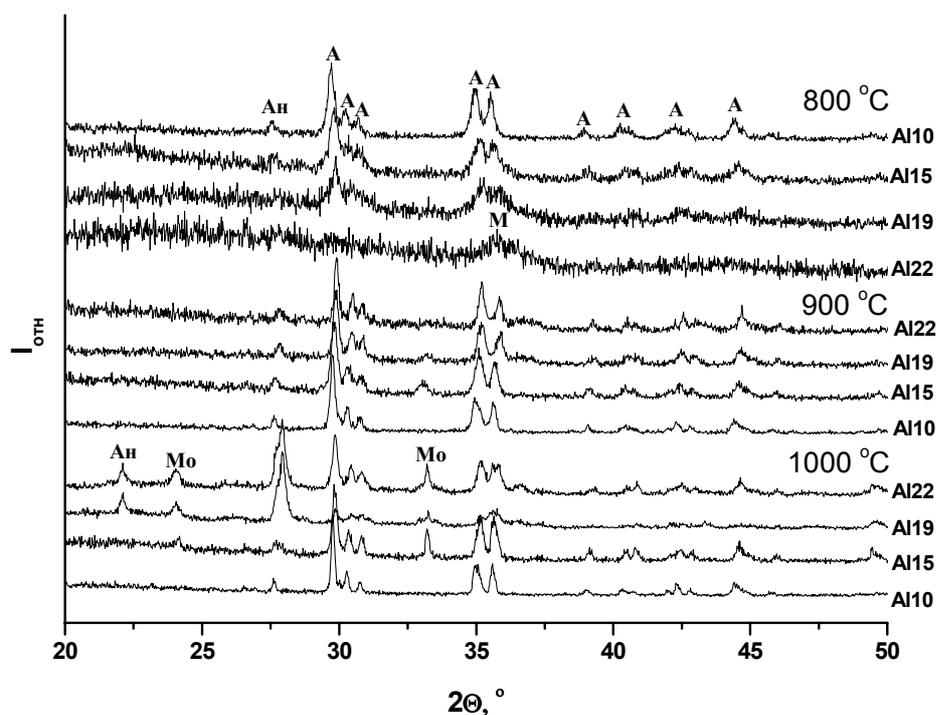


Рис. 7. Рентгенограммы волокон, отожженных при 800 °С, 900 °С и 1000 °С в течение 24 часов. (Ан – анортит, А – авгит, М – магнетит, Мо – монтичеллит).

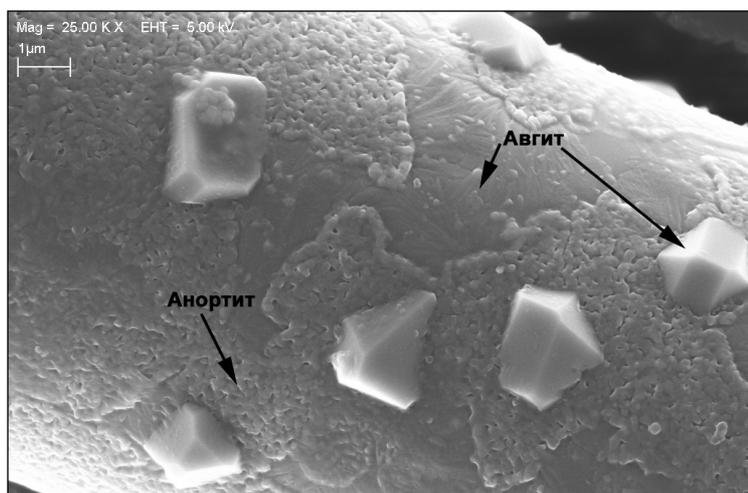


Рис. 8. Снимок СЭМ поверхности волокна состава AI19 после отжига при 1000 °С.

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]
<b>Al5</b>	642	649
<b>Al10</b>	662	664
<b>Al15</b>	672	677
<b>Al19</b>	679	686
<b>Al22</b>	685	692
<b>Al26</b>	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  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч. Заметно, что степень кристаллизации волокон увеличивается с уменьшением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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.

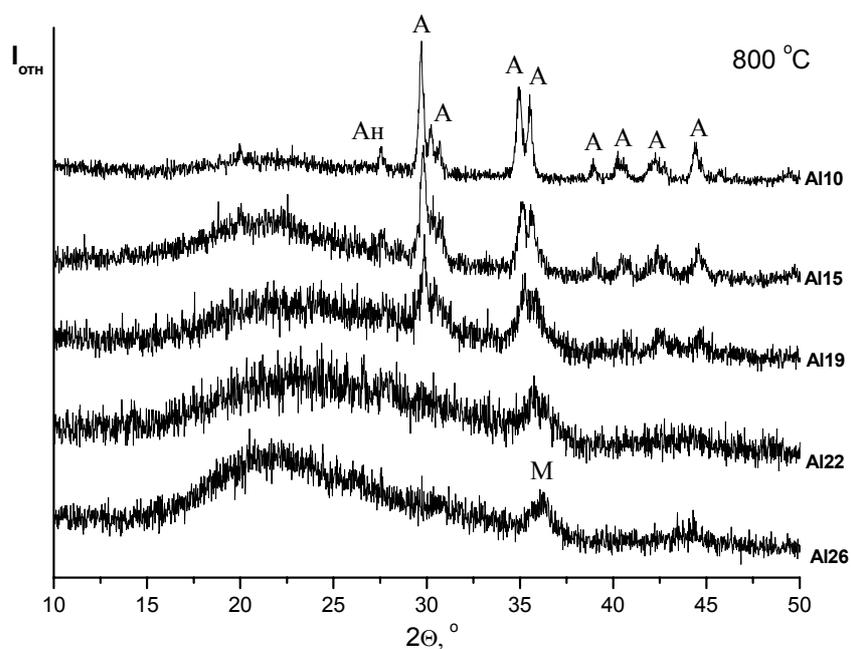
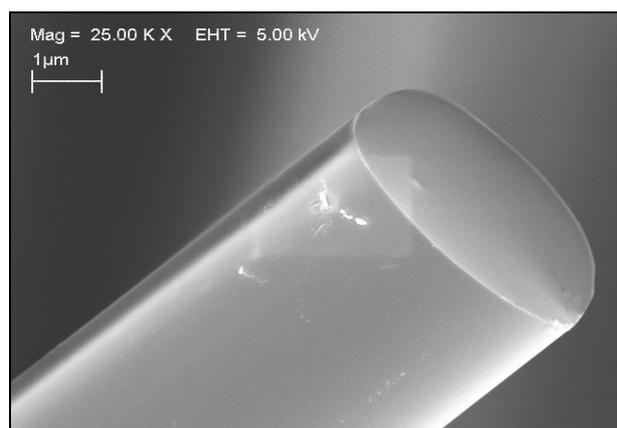
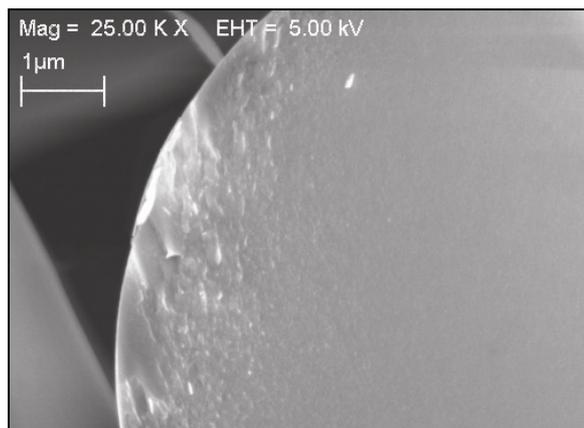


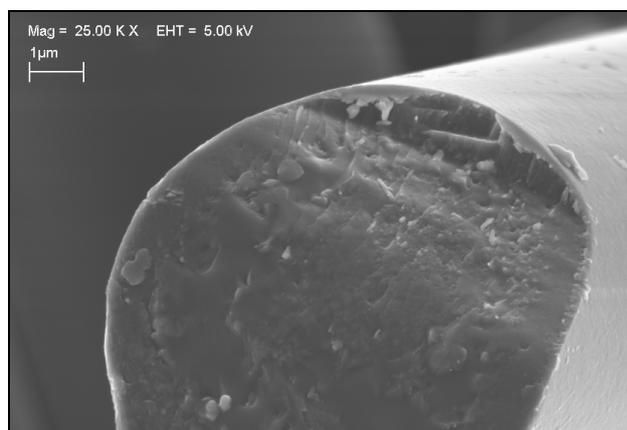
Рис. 9. Рентгенограммы волокон с различным содержанием  $Al_2O_3$ , отожженных при температуре 800 °С в течение 24 часов.



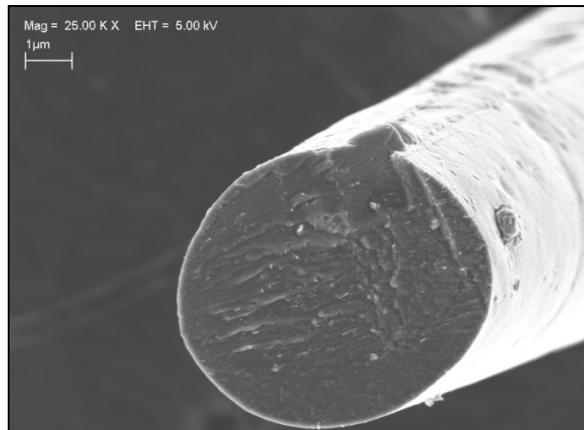
отжиг при 750 °С в течение 24 часов



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).

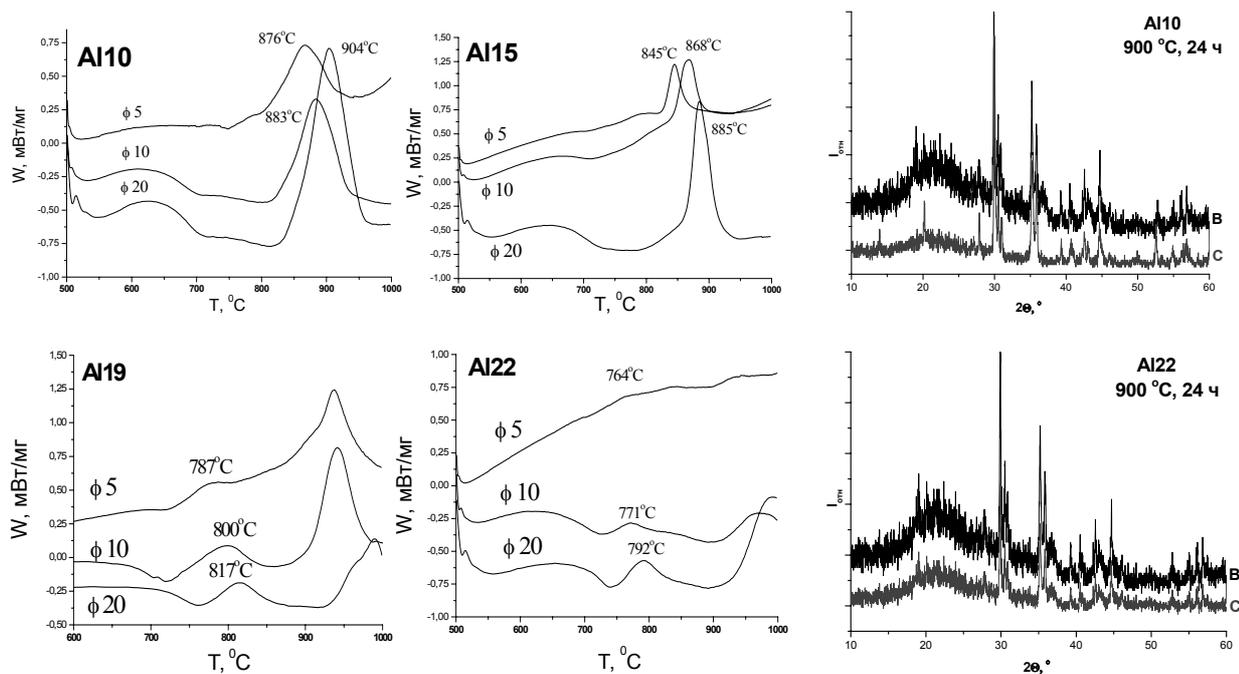


Рис. 11. Кривые ДСК волокон состава Al10 - Al22 при скоростях нагрева  $\phi=5, 10$  и  $20$  °/мин и рентгенограммы стекол (C) и волокон (B) составов Al10 и Al22, отожженных при температуре  $900$  °C в течение 24 часов.

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.

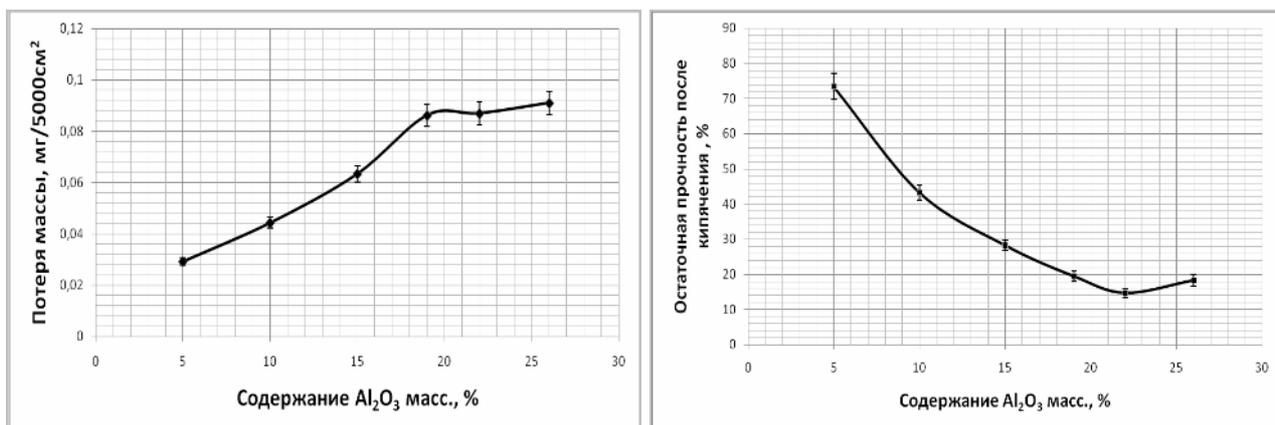


Рис. 12. Потеря массы волокон и остаточная прочность образцов с различным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после кипячения в NaOH (2 моль/л).

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.

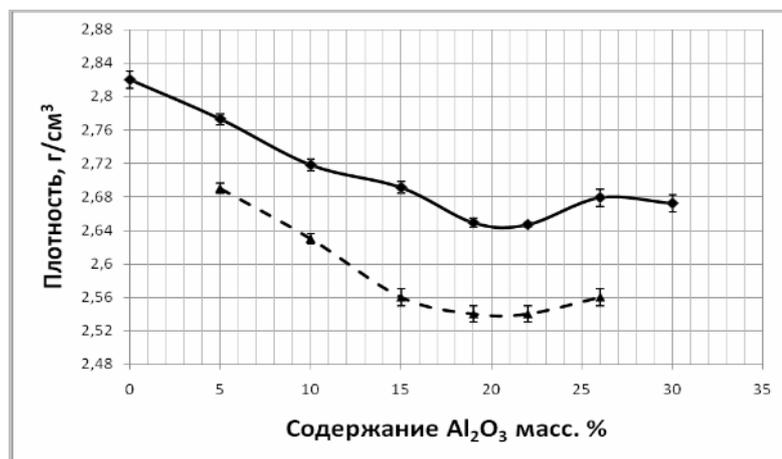


Рис. 13. Плотность базальтовых стекол состава Al10 – Al30 (сплошная линия) и базальтовых волокон состава Al15 – Al26 (пунктирная линия).

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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/5000см<sup>2</sup> до 0.09 мг/5000см<sup>2</sup>, 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 <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR investigation of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. // J. Phys. Chem. 1991. v. 95. p. 4483-4489.
5. Parc R., Champagnon B., Dianoux J., Jarry P., Martinez V. Anorthite and CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 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 вяжущих 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.