

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ НА ИХ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

Н.Н. Ходакова, О.С. Татаринцева, В.В. Самойленко

*Представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию теплового прошлого стекол на их структуру, физико-химические свойства и температурный интервал выработки из них непрерывных базальтовых волокон.*

*Ключевые слова: горные породы, расплав, стекло, базальтовые непрерывные волокна, структура стекла, вязкость, поверхностное натяжение, кристаллизация.*

### ВВЕДЕНИЕ

Для производства непрерывных волокон в качестве однокомпонентного сырья представляют интерес горные породы базальтовой группы, основными представителями которой являются базальты (магматическая порода, застывшая в верхних слоях земной коры или на ее поверхности), габбро (глубинный аналог базальта, состоящий из плагиоклаза, пироксена, преимущественно авгита, иногда с присутствием оливина и роговой обманки) и диабазы (более древние изверженные породы, поэтому сильнее измененные вторичными процессами с накоплениями вторичных минералов – хлорита, эпидота и др.).

Поскольку расплавы неорганических стекол относятся к жидкостям с непрерывно изменяющейся структурой, зависящей от температуры и давления, можно предположить, что базальтовые стекла, полученные в разных условиях, будут отличаться не только структурой, но и свойствами.

Для изучения влияния режимов плавления на структуру и физико-химические пара-

метры стекол расплавы из горных пород различного минералогического и химического составов получали в лабораторных электрических печах прямого нагрева при рабочей температуре 1450 °С и в промышленных условиях при 2000 °С на установке с индукционным методом плавления сырья. В работе использовали габбро Малетинского, диабаз Васильевского и базальт Караканского месторождений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химический состав базальтовых стекол определяли рентгенофлуоресцентным методом с помощью многоканального рентгеновского спектрометра СРМ-25.

Сравнительный анализ химического состава базальтовых стекол, полученных в разных условиях, показал, что при повышении температуры стекловарения содержание основных расплавообразующих оксидов (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO) претерпевают изменения за счет повышения в стекле оксидов железа (таблица 1).

*Таблица 1 - Химический состав стекол, сваренных при разных температурах*

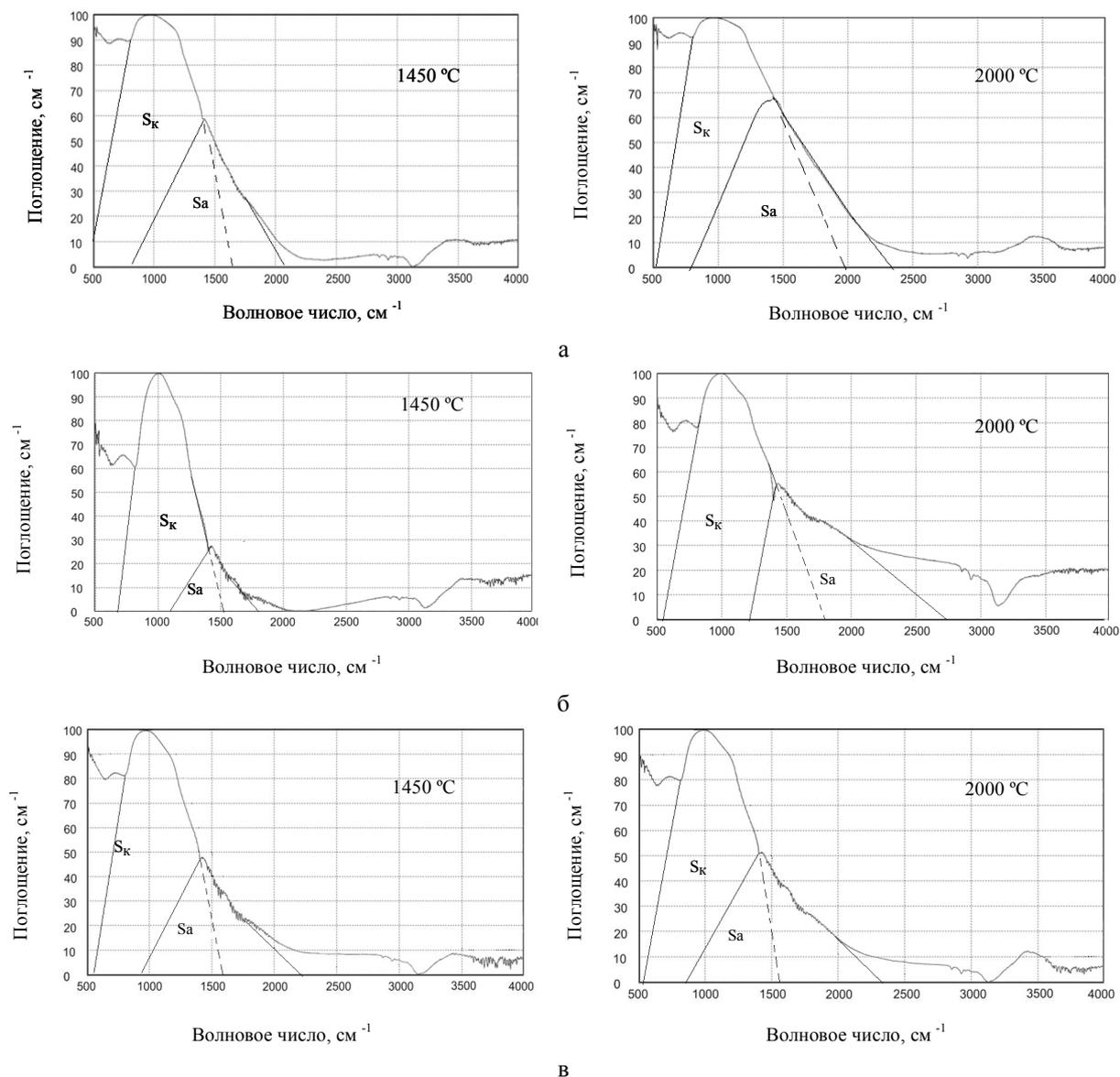
Оксид	Содержание оксида, % масс.					
	Габбро		Диабаз		Базальт	
	1450 °С	2000 °С	1450 °С	2000 °С	1450 °С	2000 °С
SiO <sub>2</sub>	47,12	47,43	49,34	50,02	52,42	52,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,05	17,66	17,13	17,66	15,49	15,79
TiO <sub>2</sub>	2,14	2,30	2,17	2,34	1,82	1,87
MnO	0,19	0,19	0,28	0,27	0,25	0,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO	12,98	11,47	12,14	10,84	12,95	12,02
MgO	4,87	5,02	3,76	3,78	4,42	4,49
CaO	10,81	11,10	10,08	10,13	8,08	8,16
K <sub>2</sub> O +Na <sub>2</sub> O	4,66	4,65	4,79	4,67	4,13	4,18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,12	0,32	0,30	0,35	0,32

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ НА ИХ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

Для установления структуры базальтовых стекол с разным тепловым прошлым на спектрофотометре ФТ-801 были получены ИК-спектры поглощения (пропускания).

Особенность оптических свойств базальтовых стекол обусловлена наличием в их составе оксидов железа, в результате чего

они обладают значительной поглощательной способностью. ИК-спектры стекол из горных пород разного химического состава несколько различаются между собой, как и спектры стекол одного химического состава, полученных при разных температурах (рисунок 1).



$S_{\kappa}$ ,  $S_a$  – площади кристаллической и аморфной фазы  
Рисунок 1 - ИК-спектры стекол из габбро (а); диабаза (б); базальта (в)

При этом спектры имеют много общего:

- широкую интенсивную полосу поглощения в области от 500 до 1900-2500  $\text{см}^{-1}$ ;
- максимальную интенсивность в области 820-1050  $\text{см}^{-1}$ , являющейся суперпозицией двух полос, соответствующих колебаниям мостиков Si–O–Si (Al) (970-1050  $\text{см}^{-1}$ ) и ва-

лентным колебаниям немостиковых связей Si–O (820-925  $\text{см}^{-1}$ ).

Смещение центра масс широкого пика при 900  $\text{см}^{-1}$  и 1200  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о повышении связности структуры в базальтовых стеклах, т.е. об увеличении числа катио-

нов алюминия, участвующих в образовании трехмерного каркаса стекла.

Полоса поглощения, свойственная свободному кремнезему ( $1200\text{ см}^{-1}$ ), четко фиксируется, хотя и размыта. Пики  $450\text{-}670\text{ см}^{-1}$ , характерные для группировок  $\text{AlO}_5$  и  $\text{AlO}_6$ , в структуре стекла отсутствуют. Присутствуют пики в области  $709\text{-}742\text{ см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям алюмоокислородных тетраэдров  $\text{AlO}_4$ . Оксиды алюминия и железа несколько смещают полосу поглощения силикатов. Наиболее интенсивная полоса поглощения оксида алюминия лежит в области  $550\text{-}750\text{ см}^{-1}$ .

При синтезе стекла оксиды алюминия и железа вступают с кремнеземом в химическую реакцию с получением силикатов, спектры которых несколько отличны от спектра чистого  $\text{SiO}_2$ . Атомы присутствующих в стеклах щелочных и щелочноземельных оксидов, разрыхляя решетку кремнезема, облегчают внедрение в нее оксидов железа и алюминия.

Степень кристаллизации у стекла, сваренного в лабораторных условиях, выше, чем у полученного на установке с индукционным способом плавления. Кристаллитная фаза базальтовых стекол характеризуется полосами поглощения в области  $500\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ , из которых основная и наиболее интенсивная лежит в области  $1000\text{ см}^{-1}$  ( $\text{Si-O}$ ), а аморфная – область  $1300\text{-}2000\text{ см}^{-1}$  с пиком в интервале  $1400\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ . Из этого следует, что содержание аморфной фазы у стекла, сваренного при более высокой температуре, выше.

В таблице 2 приведены результаты расчета степени аморфности в стеклах, сваренных при разных температурах, который проводили по формуле [1]:

$$A = \frac{S_a / S_e}{1 + S_a / S_e} \cdot 100\% ,$$

где  $S_a$  и  $S_k$  – площади аморфной и кристаллической фазы соответственно.

Таблица 2 - Степень аморфности стекла

Порода	A, %, стекло, сваренных при T, °C	
	1450	2000
Габбро	34,5	39,2
Диабаз	21,0	38,5
Базальт	30,0	35,7

Из данных таблицы 2 видно, что степень аморфности стекол, сваренных при  $2000\text{ °C}$ ,

выше, чем у полученных при  $1450\text{ °C}$ . Особенно сильно этот эффект заметен у стекла из диабаза. Возможно, это связано с тем, что процессы разрушения породы (хлоритизация, уралитизация, соссюритизация, альбитизация) привели к образованию большего числа вторичных минералов, являющихся центрами кристаллизации. Поэтому для диабаза более предпочтителен индукционный способ варки при высокой температуре. Стекла из более легкоплавких габбро и базальта имеют достаточно высокую степень аморфности при стекловарении в различных условиях.

Приведенные данные находятся в соответствии с результатами, полученными Д.Д. Джигирисом [1], согласно которым степень аморфности базальтовых стекол составляет  $20\text{-}35\%$  и зависит от температуры расплава и времени варки. При получении стекла в индукционной печи степень аморфности несколько выше и достигает  $35\text{-}39\%$ .

Таким образом, степень неоднородности расплава зависит от условий стекловарения. Чем выше температура, тем интенсивнее разрушается кристаллическая решетка материала, вследствие чего в стекле сохраняется меньше зон с упорядоченным расположением атомов и возрастает количество неупорядоченных структур.

Для оптических исследований структуры стекол были изготовлены шлифы. Дефекты на поверхности удаляли полировкой образцов с последующим химическим травлением в  $20\%$ -ном растворе плавиковой кислоты в течение  $5$  мин, после чего их промывали в дистиллированной воде, затем в растворе соды и помещали на  $10$  мин в  $20\%$ -ную серную кислоту.

Для окончательной нейтрализации кислот образцы вновь промывали в растворе соды и дистиллированной воде и высушивали.

Поверхность образцов фотографировали с использованием микроскопа «Биолам-И» на светлом фоне в отраженном свете.

На приведенных ниже рисунках 2 и 3 видно, что структура стекла представляет собой застывший расплав, в котором при остывании произошло каплевидное расслоение и образовались ячеистые агрегаты.

Размеры агломератов в стекле, сваренном при высокой температуре (рисунок 2а), значительно меньше, чем в полученном при  $1450\text{ °C}$  (рисунок 2б). Поскольку каплевидные области малы, визуальное помутнения стекол не наблюдается – они кажутся блестящими. Однако известно, что в стеклах присутствуют

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ НА ИХ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

микронеоднородности [2], которые следует рассматривать как многофазные системы.

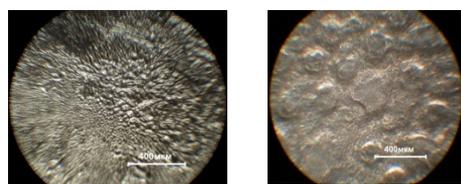


Рисунок 2 - Поверхность стекол из диабаз (90<sup>х</sup>), сваренных при 2000 °С (а) и 1450 °С (б)

Большинство стекол занимает промежуточное положение между двумя граничными случаями: беспорядочная сетка или ячеистая структура с каплеобразными стекловидными микрофазами.

В результате травления с исследуемой поверхности удаляется, как правило, аморфная фаза (поскольку скорость растворения кристаллической фазы на порядок меньше аморфной). Более резкий рельеф и глубина протравленного слоя у стекол, полученных при 2000 °С (рисунки 3а, 3б и 3в), свидетельствуют о значительно большей их аморфности. С повышением температуры варки размеры агломератов уменьшаются.

На травленной поверхности лабораторного стекла из габбро (рисунок 3г) отчетливо

видны частицы нерасплавленного кварца размером менее 20 мкм. В стекле, сваренном в индукционной печи (рисунок 3а), они отсутствуют.

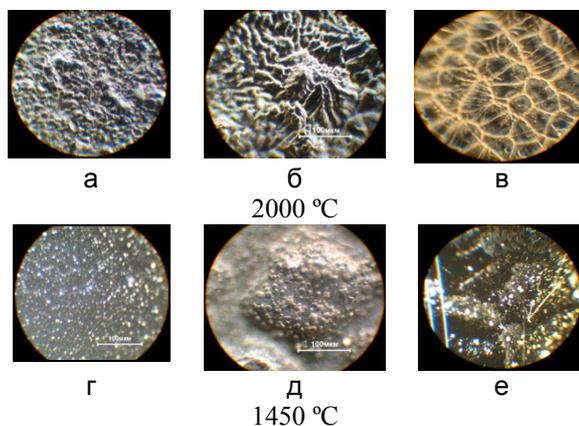


Рисунок 3 - Поверхность стекол (400<sup>х</sup>), сваренных из габбро (а, г), диабаз (б, д) и базальта (в, е)

Исследования показали, что тепловое прошлое стекол влияет на физико-химические свойства расплавов (таблица 3).

Таблица 3 - Физико-химические параметры расплавов

Параметр	Значение параметра					
	Габбро		Диабаз		Базальт	
	1450 °С	2000 °С	1450 °С	2000 °С	1450 °С	2000 °С
Вязкость, Па·с, при Т, °С:						
1250	46,4	42,6	60,2	49,6	118,6	99,4
1300	25,6	21,3	31,3	38,2	58,8	49,1
1350	13,2	12,2	17,4	14,8	30,3	20,5
1400	7,6	6,8	9,6	8,9	19,8	15,4
1450	4,8	3,9	7,4	6,3	12,4	9,8
Температура верхнего предела кристаллизации Т <sub>впк</sub> , °С	1270	1260	1300	1285	1315	1300
Поверхностное натяжение, Н/м, при Т, °С:						
1250	0,374	0,376	0,364	0,370	0,363	0,370
1300	0,377	0,380	0,368	0,372	0,366	0,372
1350	0,379	0,383	0,371	0,375	0,368	0,376
1400	0,382	0,387	0,375	0,377	0,371	0,378
Краевой угол смачивания, град, при Т, °С:						
1225	22,0	20,5	27,5	25,5	38,0	34,5
1250	17,5	16,5	23,0	22,5	32,5	30,5
1275	14,5	14,0	17,5	17,0	25,0	24,0
1300	7,5	7,5	13,5	13,0	20,0	19,5
1325	5,5	5,0	7,5	6,5	13,0	12,0

Стекла, сваренные при 2000 °С, обладают меньшей вязкостью и менее склонны к кристаллизации:  $T_{\text{впк}}$  у них на 10-15 градусов ниже, чем у стекол, полученных при 1450 °С. Обусловлено это тем, что при высокой температуре кристаллическая решетка материала разрушается интенсивнее и в нем сохраняется меньше локальных зон с упорядоченной структурой.

Исследуемые расплавы имеют близкие значения поверхностного натяжения, несколько увеличивающиеся с повышением температуры испытания, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами, приведенными в работе [3], и расчетными данными, полученными авторами [4]. При этом с увеличением температуры стекловарения этот показатель возрастает, но очень незначительно.

Смачивающая способность расплавов, оцениваемая по краевому углу смачивания, в большей степени зависит от химического состава, чем от условий их получения. Тем не менее, такая зависимость присутствует, особенно она заметна при низких температурах (1225-1325 °С).

Температурный интервал выработки волокон  $T_{\text{ивв}}$  определяли на однофильной лабораторной установке, включающей в себя вертикальную электрическую печь с платинородиевым нагревателем и наматывающее устройство с регулируемой скоростью вращения барабана, платиновый тигель с фильтром диаметром 1,8 мм. В процессе исследования фиксировали нижнее значение  $T_{\text{ивв}}$ , при котором расплав свободно протекает через фильеру и волокно удается заправить на барабан намоточного устройства, и верхнее, начиная с температуры выше  $T_{\text{впк}}$  и до 1450 °С, либо ниже, если расплав растекался по фильерному полю. Скорость намотки составляла 1830 м/мин.

Волокна из базальта, расплавленного в электрической печи прямого нагрева, из-за наличия кварцевых включений имели повышенную обрывность, тогда как полученный в индукционной печи расплав с высокой химической однородностью обеспечил стабильную вытяжку из этого сырья тонких непрерывных волокон. В общем случае  $T_{\text{ивв}}$  волокон из расплавов, полученных в индукционной печи, несколько шире, чем у стекол, сваренных при 1450 °С (таблица 4).

Таблица 4  
Зависимость температурного интервала выработки волокон от температуры варки

Порода	$T_{\text{варки}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ивв}}, ^\circ\text{C}$
Габбро	1450	1410-1450
	2000	1380-1430
Диабаз	1450	1420-1450
	2000	1400-1440
Базальт	1450	1390-1440
	2000	1380-1440

Волокна из высокотемпературных гомогенных расплавов (2000 °С) не содержат расплавленных частиц шихты, кварцевых включений и пузырьков газа и имеют практически бездефектную поверхность.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментальные данные показывают преимущество индукционного способа плавления горных пород при получении тонких непрерывных волокон, так как повышение температуры, значительно сокращая общее время стекловарения, обеспечивает высокую химическую однородность расплава и, как следствие, более широкий температурный интервал выработки волокон.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 412 с.
2. Стеклообразное состояние // Труды III Всесоюзного совещания. – Ленинград, 16–20 ноября 1959 г. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1960. – 534 с.
3. Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б., Дорфман А.М. и др. Влияние температуры, давления и летучих компонентов на поверхностное натяжение расплава базальта // Геохимия. –1979. – № 10. – С. 1427-1438.
4. Прусевич А.А., Кутолин В.А. Поверхностное натяжение магматических расплавов // Геология и геофизика. – Новосибирск: Наука СО РАН, 1986. – № 9. – С. 58–66.

**Ходакова Н.Н.** - старший научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), labmineral@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел.(3854)30-59-06.

**Татаринцева О.С.** - д-р техн. наук, доцент, зав. лабораторией материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), [labmineral@mail.ru](mailto:labmineral@mail.ru), ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел.(3854)30-58-82.

**Самойленко В.В.** - старший научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), [labmineral@mail.ru](mailto:labmineral@mail.ru), ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел.(3854)30-59-06.