

ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ

Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Батанова А.М. (МГУ, геол. ф-т),

Путляев В.И. (МГУ, ф-т наук о материалах),

Русаков В.С., Котельникова А.А. (МГУ, физич. ф-т),

Кнотько А.В. (МГУ, химич. ф-т), **Котельников А.Р.** (ИЭМ РАН),

Земцов А.Н. (ИИЕТ РАН)

tishchek@geol.msu.ru; факс: (095) 932-88-89; тел.: (095) 939-20-40

Ключевые слова: базальтовое волокно, валентное состояние железа, гидrolитическая устойчивость

Исследована коллекция образцов базальтовых волокон, произведенных на самых крупных отечественных предприятиях: Лианозовском электромеханическом; Судогодском заводах (вертикальный раздув воздухом=ВРВ); Дмитровском (метод дуплекс-процесса), а также и импортное волокно представленное продукцией фирм Rockwool (Дания) и PAROC (Финляндия) - методы центробежного диспергирования. Для сравнения изучали также штапельное стекловолно производство завода Чудово и природные базальтовые волокна - "волосы Пеле" из Толбачинского вулкана (Камчатка) и вулкана Килауэа.

Базальтовые волокна исследованы методами оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии, рентгенофазового, термического и микронзондового анализов. Исследовано поведение волокон в условиях сухого отжига (400-1000⁰С) и оценка их гидrolитической стойкости. Выявленные различия в составе и свойствах волокнистых материалов, полученных по различным технологиям, позволили наметить оптимальные составы исходного сырья, параметры волокон для повышения их долговечности в агрессивных средах, предложить модификацию протокола их испытаний.

Показана результативность измерения диаметров минеральных волокон на основе СЭМ-изображений. Изучение типа распределения способствует установлению механизма формирования волокон. В большинстве образцов присутствуют "бусы" (или четки), состоящие из капель овальной формы диаметром до 10 мкм, нанизанные на нити микронного диаметра. Сходные с этими бусинами образования, но относящиеся к связующему, обнаружены в импортном волокне.

Исследование зависимости показателей преломления базальтовых волокон от их состава недостаточно производить путем расчетов по валовому химическому составу, но необходимо учитывать ближний порядок в сложном расплаве, который в первом приближении оценивается по петрохимическим характеристикам, получаемым по нормативно-молекулярному методу Ниггли.

Изученные образцы базальтовых волокон в большинстве случаев представляют собой однородное (на уровне 1 мкм) стекло. Возможные субмикронные неоднородности связаны с различным содержанием Fe²⁺/ Fe³⁺ в волокне. Обе формы железа выполняют роль модификатора кремний-кислородной сетки стекла и являются мобильным элементом, подверженным окислению и кристаллизации. Различное состояние железа в отечественном и импортном базальтовом волокне связано, как с технологическим процессом, так и с петрохимической характеристикой исходного сырья. Отечественное волокно, произведенное из неподшихтованного базальтового сырья методом раздува, является более кислым, по сравнению с импортным волокном (подшихтовка, центробежное диспергирование); содержит больше 3-х валентного железа; морфологически волокна имеют меньший диаметр и больший разброс диаметров, что увеличивает в них долю «вдыхаемого аэрозоля». В процессе изготовления волокон происходит значительное (до ~20%) увеличение доли ионов Fe³⁺. Содержание ионов Fe³⁺ в образцах, изготовленных по зарубежным технологиям, значительно ниже (на 10÷45%), чем в образцах сырья и волокон отечественного производства. Уменьшение доли двухвалентного железа ответственно за изменения физических свойств базальтового расплава в ходе технологического процесса.

Наличие 2-х валентного железа вне кремний-кислородной сетки связей делает волокна неустойчивыми к окислению и кристаллизации при повышенных (>300⁰С) температурах. В результате высокотемпературной обработки происходит разрушение структуры стекла, с кристалли-

зацией пироксеновых и ферритных фаз и, в конечном итоге, механическое разрушение волокон. Глубина окисления и состав стекла (содержание щелочноземельных элементов) коррелируют с исходным содержанием 3-хвалентного железа. Наиболее глубокое окисление наблюдается у отечественного волокна, однако, скорость окисления выше у импортного волокна.

Воздействие паров воды и растворов способствует медленному разрушению волокон. При толщине волокна 10 мкм достаточно 3-5 месяцев для выщелачивания 2/3 массы волокна при его работе в условиях водной среды при 90⁰ С, что служит оценкой долговечности материала. В абсолютном выражении *степень гидролиза* образцов, полученных раздувом расплава (отечественные волокна) меньше, чем у волокон центробежного диспергирования, что связано с различной геометрией реакционной зоны на начальной стадии реакции с водным раствором. Существенную роль здесь могут играть различного рода неоднородности приповерхностного объема волокна, которые формируются на стадии его остывания и фиксируются методами микроскопии. Волокна отечественного производства более устойчивы к действию агрессивной внешней среды. Высказан ряд рекомендаций, направленных на корректировку состава исходного сырья, увеличения диаметра волокна, имея в виду повышение его долговечности в агрессивной среде, модификацию протокола испытаний волокон. Вопрос подшихтовки отечественного базальтового сырья для увеличения основности получаемого волокна требует дальнейшей проработки, поскольку декларируемое при этом улучшение литевых характеристик, может войти в противоречие с более интенсивным окислением такого материала. Последнее может запустить образование микронеоднородностей, присутствие которых критично для поведения волокон в реальных условиях их эксплуатации.

Работа выполнена при поддержке гранта правительства Москвы МКНТ 2002 г. №1.1.145, Междисциплинарного научного проекта МГУ 2002-2003 гг.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/term-45.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна