

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 666.113.2:544.015.22

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-317-324>

Поступила в редакцию 16.06.2022

Received 16.06.2022

**Ю. Г. Павлюкевич, Л. Ф. Папко, Н. Н. Гундилович, П. С. Ларионов, А. А. Уваров***Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь***ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ  
MgO–CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>**

**Аннотация.** Проведен синтез и исследование модельных стекол системы MgO–CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, которая является базовой для получения непрерывного базальтового волокна. Получены систематизированные данные по влиянию компонентов на структуру стекол и последовательность процессов фазового разделения, протекающих при их термической обработке. Показано, что при фазовом разделении кристаллические фазы выделяются в следующей последовательности: магнетит–пироксен–плаггиоклаз с преобладанием анортитовой составляющей. Проведено модифицирование стекол системы MgO–CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> путем введения B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и показана активная роль данного компонента в процессах стеклообразования и кристаллизации. Установлено соотношение стеклообразующих и модифицирующих компонентов модельных стекол, при которых достигается повышение показателей прочности стекол от 110 до 180 МПа. На основании исследования технологических свойств модельных стекол и прочностных характеристик определены компоненты для модифицирования базальтовых стекол с целью повышения показателей прочности волокна.

**Ключевые слова:** базальтовое стекло, непрерывное волокно, структура, кристаллизация, прочность

**Для цитирования.** Фазовое разделение и свойства стекол системы MgO–CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> / Ю. Г. Павлюкевич [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 3. – С. 317–324. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-317-324>

**Yu. G. Pavlyukevich, L. F. Papko, M. M. Hundzilovich, P. S. Larionov, A. A. Uvarov***Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus***PHASE SEPARATION AND PROPERTIES OF GLASSES OF THE SYSTEM  
MgO–CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>**

**Abstract.** The synthesis and study of model glasses of the MgO–CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system, which is the base for obtaining continuous basalt fiber, has been carried out. Systematized data on the effect of components on the glasses structure and the sequence of phase separation processes occurring during their heat treatment have been obtained. It is shown that during phase separation, crystalline phases are separated in the following sequence: magnetite–pyroxene–plagioclase with a predominance of the anorthite component. Glasses of the MgO–CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system were modified by adding B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the active role of this component in the processes of glass formation and crystallization was shown. The ratio of glass-forming and modifying components of model glasses is established, at which an increase in the strength of glasses from 110 to 180 MPa is achieved. Based on the study of the technological properties of model glasses and strength characteristics, components were determined for modifying basalt glasses in order to increase the strength of the fiber.

**Keywords:** basalt glass, continuous fiber, structure, crystallization, strength

**For citation.** Pavlyukevich Yu. G., Papko L. F., Hundzilovich M. M., Larionov P. S., Uvarov A. A. Phase separation and properties of glasses of the system MgO–CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 3, pp. 317–324 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-317-324>

**Введение.** Железосодержащие стеклообразующие системы являются базовыми при получении материалов на основе магматических горных пород. Такие породы, как базальты, диабазы, амфиболиты используются при получении стеклокристаллических материалов, отличающихся высокой износостойкостью [1]. В настоящее время наиболее перспективным материалом, который получают на основе горных пород, является непрерывное волокно. Широкие перспективы применения непрерывного базальтового волокна обусловлены распространенностью в природе сырья, экологичностью производства и достаточно высокими показателями прочности, термостойкости и химической стойкости [2, 3].

Составы стекол, синтезированных на основе магматических горных пород, относятся к системе MgO–CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. Содержание компонентов может изменяться в следующих

пределах, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 43–58;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 11–20;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 12–20;  $\text{CaO}$  – 7–13;  $\text{MgO}$  – 4–12;  $\text{R}_2\text{O}$  – до 4;  $\text{TiO}_2$  – 0,5–2 [4].

С целью модифицирования свойств базальтовых непрерывных волокон используются добавки ряда компонентов. В работе [5] изучено влияние добавок оксида циркония на свойства базальтовых стекол и волокон, при этом показатели механических свойств и прочности базальтовых волокон возрастают при содержании  $\text{ZrO}_2$  до 3,1 мас. %. С увеличением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 10 до 24,4 мас. % в составе базальтовых стекол прочность волокон на разрыв возрастает от 1,7 до 2,5 ГПа [6].

Для легирования базальтового сырья используется безводный пирофосфат аммония, при этом прочность на разрыв и модуль упругости волокон возрастают с увеличением содержания оксида фосфора в составе стекла до 4 мас. % [7]. Применение композиций базальт–колеманит обеспечивает улучшение технологических свойств расплавов, как следствие, снижение затрат энергии на производство непрерывного базальтового волокна [8]. При исследовании влияния электронного состояния ионов железа на свойства стекол установлено, что стекла с преобладающим содержанием трехвалентного железа отличаются более высокой химической однородностью, электропроводностью, кристаллизационной способностью [4, 9].

С уменьшением концентрации оксидов железа в расплаве способность его к волокнообразованию снижается, а волокна теряют прочность, что связано с возможностью встраивания катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структуру стекла [10]. Роль ионов железа в неорганических оксидных стеклах сложна.  $\text{Fe}^{2+}$  обычно снижает вязкость стекла, а влияние  $\text{Fe}^{3+}$  на вязкость зависит от его содержания. Как правило,  $\text{Fe}^{2+}$  может существовать только в форме октаэдрической координации, а  $\text{Fe}^{3+}$  может образовывать как тетра-, так и октаэдрическую координацию. Тетраэдры  $[\text{FeO}_4]$  встраиваются в кремнекислородную сетку, что приводит к увеличению вязкости стекол и снижению склонности к кристаллизации.

По результатам исследования стекол состава (мас. %)  $16,0\text{CaO}-8,0\text{MgO}-5,0\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Fe}_2\text{O}_3-(67-x)\text{SiO}_2-1,0\text{Cr}_2\text{O}_3-1,0\text{TiO}_2-2,0\text{Na}_2\text{O}$  ( $x = 12, 13, 14, 15$ ) авторы [11] предположили образование в стекле двух видов железосодержащих кластерных структур:  $[\text{SiO}_4]-[\text{FeO}_4]-[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_n]-[\text{Fe}^{2+}\text{O}_m]$ . Рост содержания оксида железа от 12 до 15 мас. % вызывает увеличение количества железосодержащих кластеров, что в свою очередь снижает устойчивость стеклообразного состояния.

Состав стекла играет важную роль в определении прочности волокон с высокими эксплуатационными характеристиками. Изменение состава может повысить устойчивость к разрушению стеклянных волокон [12].

Возрастающий интерес к непрерывным базальтовым волокнам как конструкционным материалам ставит задачу повышения их прочностных характеристик. Данная задача может быть решена путем модифицирования состава, оптимизации соотношения стеклообразующих и модифицирующих компонентов. Для установления закономерностей влияния компонентов на структуру и свойства представляет интерес исследование структуры и свойств модельных стекол системы  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . В качестве модификаторов перспективно использование боросодержащих компонентов. Синтез модельных стекол с использованием химических реагентов исключит влияние примесей и тепловой истории стекол на основе горных пород.

**Материалы и методы.** Экспериментальные составы модельных стекол выбраны в соответствии с симплекс-решетчатым планом Шеффе для системы  $\text{RO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Химический состав модельных стекол включает, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 50–58;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 13–21;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  – 8–16;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 0–8;  $\text{RO}$  – 12–20, где  $\text{RO}$  –  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  в соотношении 2:1. Содержание добавок  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{TiO}_2$  постоянно и суммарно составляет 5 мас. %. Рассматриваются два сечения системы:  $\text{RO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{RO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при содержании оксида кремния 50 мас. %. Содержание варьируемых компонентов в составах стекол представлено на рис. 1.

Для синтеза стекол использовали следующие сырьевые материалы: кварцевый песок марки ООВС-015-1, глинозем марки Г-00, кальций углекислый квалификации «ч.», магнезия жженая марки Б, оксид титана квалификации «ч.», борная кислота марки А, сода кальцинированная марки А, калий углекислый (поташ) 1-го сорта, оксид железа (II, III).

Синтез стекол осуществляли в газовой пламенной печи с турбулентным движением пламени и принудительной подачей воздуха на горение. Подъем температуры в печи проводился

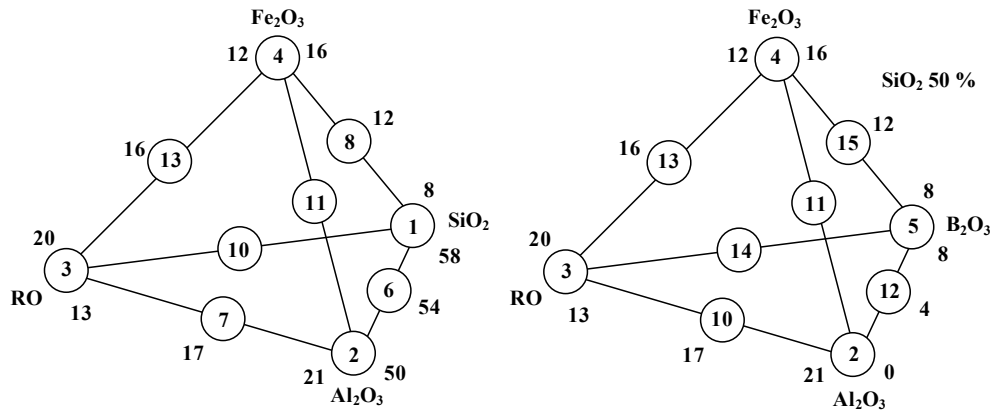


Рис. 1. Составы стекол в сечениях системы RO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>  
 Fig. 1. Glass compositions in the sections of the system RO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>

со скоростью 250 °С/ч, газовая среда окислительная при коэффициенте избытка воздуха 1,08–1,13. Максимальная температура составляла 1500 ± 10 °С с выдержкой при ней 0,5 ч для стабилизации режима плавления. Температурный и газовый режимы регулировались автоматически. Позиционную термическую обработку сырьевых композиций проводили в газовой пламенной печи при температурах 1250, 1350 и 1400 °С. При достижении заданной температуры тигли извлекали из печи, охлаждали и раскалывали для последующего анализа.

Термический анализ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием измерительного блока DSC 404 F3 Pegasus в интервале температур 20–1300 °С в режиме нагрева со скоростью 10 °С /мин; рентгенофазовый анализ (РФА) – на рентгеновском дифрактометре D8 Advance. Для идентификации кристаллических фаз применяли прикладную программу Match!. Спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) проводили с помощью сканирующего лазерного микроскопа Confotec MR350 3D и лазера с длиной волны 532 нм при комнатной температуре. При идентификации кристаллических фаз использовали базу данных RRUFF. Прочность при изгибе образцов стекол определяли с помощью универсальной электромеханической испытательной машины Galdabini Quasar 100.

**Результаты и их обсуждение.** Последовательность и скорость физико-химических процессов, протекающих при термической обработке шихты, определяют энергоэффективность стекловарения. По результатам позиционной термической обработки шихты при температуре 1250 °С в структуре образцов имеются частицы размером от 10 до 100 мкм. По данным спектроскопии КР интенсивные линии при 448 см<sup>-1</sup> на спектрах всех образцов отвечают наличию кварца.

Выявлена активная роль боросодержащих компонентов в процессах стеклообразования. Продукт термической обработки шихты, содержащей 8 мас.% В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, представляет собой стеклообразный материал, не растворившиеся зерна кремнезема имеются только в поверхностных слоях стеклорасплава.

При повышении содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> продукт термической обработки шихты при температуре 1250 °С представляет собой спеченную массу при минимальном объеме стеклорасплава. По данным рентгенофазового анализа кристаллическая фаза представлена кварцем и анортитом – продуктом взаимодействия компонентов шихты. Наличие дублетов и триплетов на дифракционных максимумах с межплоскостными расстояниями, отвечающими анортиту, свидетельствует о выделении твердого раствора на основе данной фазы – плагиоклаза.

В результате термической обработки образца с повышенным содержанием оксида железа формируется пористая структура. Кристаллическая фаза представлена соединением, которое может быть идентифицировано в соответствии с данными спектроскопии КР и РФА, как геденбергит CaFe[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]. Повышение восстановительного потенциала стеклорасплава за счет изменения соотношения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO приводит к увеличению продолжительности стадии стеклообразования в процессе стекловарения. Это связано со снижением теплопрозрачности стеклорасплава, обусловленным активным поглощением FeO в ближней инфракрасной области спектра.

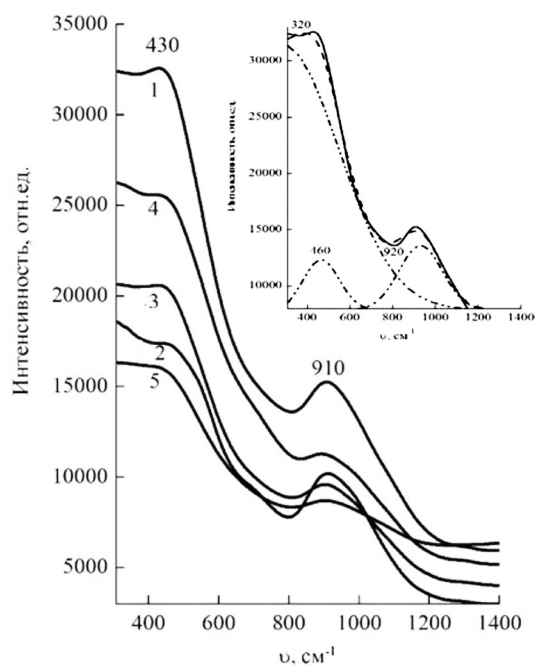


Рис. 2. Спектры КР опытных стекол

Fig. 2. Raman spectra of experimental glasses

сокочастотная область спектра является суперпозицией полос, соответствующих колебаниям в тетраэдрах  $[\text{SiO}_4]$  [13]. Полоса в данном интервале частот имеет наибольшую интенсивность на спектре стекла с повышенным содержанием  $\text{SiO}_2$  (рис. 2, кривая 1).

Полоса в области  $480\text{--}520\text{ см}^{-1}$ , по мнению автора [14], отвечает колебаниям четырехчленных колец из тетраэдров алюминия, которые являются неразрушенными фрагментами анортита. Как показано выше, выделение анортита происходит на стадии силикатообразования, при этом процесс стеклообразования завершается его растворением наряду с остаточным кварцем. Согласно [11], полосы в области  $400\text{--}630\text{ см}^{-1}$  связаны с присутствием групп  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{AlO}_6]$  и  $[\text{FeO}_6]$ .

В исследуемых стеклах в структурный каркас, образованный тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]$ , встраиваются ионы алюминия в составе структурных групп  $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Na}$ ,  $[\text{AlO}_{4/2}]\text{K}$  и  $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Ca}_{0,5}$ . Возможность перехода  $[\text{AlO}_6] \rightarrow [\text{AlO}_4]$  обусловлено тем, что молярное соотношение оксидов – доноров кислорода ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ) и оксида алюминия составляет от 0,97 до 2,25. Вследствие этого с ростом содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивается число катионов алюминия, которые участвуют в образовании алюмокремнекислородного каркаса стекла. На спектре стекла с повышенным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 2, кривая 2) отмечается более высокая интенсивность полосы в высокочастотной области спектра в сравнении со спектрами стекол с повышенным содержанием модификаторов ( $\text{RO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Для боросодержащего стекла (рис. 2, кривая 5) в области  $790\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  наблюдается снижение интенсивности и уширение полосы рассеяния, что обусловлено наложением полос, отражающих наличие мостиков типа  $\text{B}^{\text{IV}}\text{--O--B}^{\text{III}}$  и тетраэдров  $\text{SiO}_4$  [15]. Железосодержащие стекла характеризуются повышенной склонностью к фазовому разделению, при этом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  является инициатором кристаллизации. Роль оксида железа в зародышеобразовании объясняется кластеризацией  $\text{Fe}^{3+}$  в стекле, которое при нагревании дает магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Магнетит может выступать в качестве зародышеобразователя в кристаллах пироксена [1].

Кристаллизация стекла создает технологические проблемы при получении стекловолокна и ограничивает температурный интервал его выработки. Для многокомпонентных стекол верхняя температура кристаллизации определяет температуру ликвидуса. Для выявления последовательности фазовых превращений при термической обработке модельных стекол использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 3).

Таким образом, при проведении позиционных термических обработок шихты модельных стекол в интервале температур  $1200\text{--}1500\text{ °C}$  установлено, что скорость процессов стеклообразования возрастает с ростом содержания компонентов в следующем ряду:  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--RO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ . Процессы стеклообразования в боросодержащей шихте завершаются при температуре  $1300\text{ °C}$ , в то время как при повышенном содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO}$  однородность расплава достигается при температуре  $1400\text{ °C}$ . Процессы стеклообразования при варке стекол модельных составов завершаются растворением в расплаве кварца и образующегося на стадии силикатообразования анортита.

При температуре синтеза  $1500\text{ °C}$  получены рентгеноаморфные образцы модельных стекол. Результаты исследования структуры стекол составов 1–5 методом спектроскопии комбинационного рассеяния представлены на рис. 2.

На КР спектрах исследуемых стекол выделяются две полосы: в низкочастотной ( $300\text{--}600\text{ см}^{-1}$ ) и высокочастотной ( $800\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ ) областях спектра. В результате разложения спектра выделены 4 полосы. Вы-



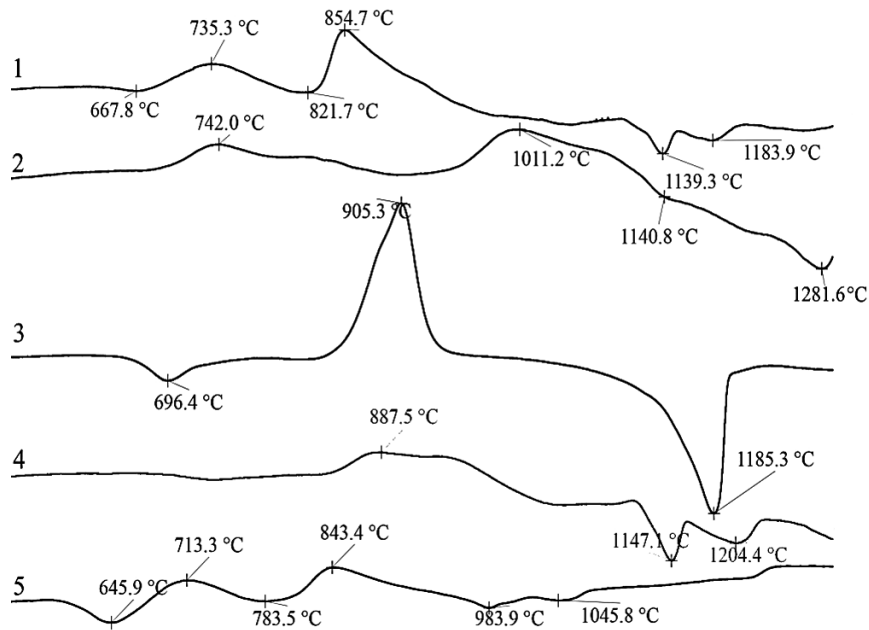


Рис. 3. Кривые ДСК стекол  
Fig. 3. DSC curves of the glasses

На кривых ДСК стекол имеются эндоэффекты с максимумами в температурном интервале 645,9–704 °С, связанные с размягчением стекла. Наличие выраженных экзоэффектов на кривых ДСК свидетельствует об активных процессах кристаллизации, при этом прослеживается существенное влияние компонентов стекол на их кристаллизационную способность. На кривой ДСК стекла с содержанием  $\text{SiO}_2$  58 мас.% имеются два экзоэффекта с максимумами при 760 и 855 °С, связанные с процессами кристаллизации, и два эндоэффекта при температуре 1139 и 1184 °С, отвечающие плавлению кристаллических фаз. На экзоэффекте с максимумом при температуре 855 °С имеется перегиб, нарушающий симметричность кривой, что связано с выделением твердых растворов.

Согласно кривой ДСК, в стекле с высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (состав № 2) кристаллизация активно протекает в температурном интервале 1000–1100 °С, а температура плавления выделившихся кристаллов превышает 1300 °С. Кривая ДСК стекла состава № 3 с высоким содержанием оксидов группы RO фиксирует высокую скорость кристаллизации основной фазы. Введение  $\text{V}_2\text{O}_5$  (состав № 5) подавляет процессы кристаллизации, что проявляется в наличии невыраженных экзоэффектов в области температур порядка 720 и 850 °С. Эндоэффекты, отвечающие плавлению кристаллических фаз, фиксируются при температурах 984 и 1045 °С, в то время как для остальных образцов плавление происходит в температурном интервале 1100–1200 °С.

Для исследования влияния компонентов модельных стекол на фазовый состав продуктов их термической обработки использовали рентгенофазовый анализ. В качестве первичной кристаллической фазы выделяется магнетит. Данная фаза присутствует в закристаллизованных образцах во всем температурном интервале. Наличие дублетов и триплетов на дифракционных максимумах свидетельствует о выделении твердых растворов. В стеклах с повышенным содержанием RO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в качестве основной кристаллической фазы выделяются твердые растворы на основе диопсида – пироксен-авгитовый  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Al,Si})_2\text{O}_6]$  и пироксен-геденбергитовый  $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  твердые растворы, которые являются цепочечными силикатами.

При повышенном содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (состав № 2) основной кристаллической фазой является анортит  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  – каркасный силикат. Выделение каркасного силиката связано с повышением степени полимеризации при вхождении групп  $[\text{AlO}_4]$  в кремнийкислородный структурный каркас. Идентификация альбита  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  свидетельствует о выделении данных фаз в составе плагиоклаза с преобладанием анортитовой составляющей.

Катион  $\text{Ca}^{2+}$  участвует в образовании как каркасных, так и в цепочечных структур. Катионы железа распределяются между оксидами и силикатами. Авторы [16] отмечают, что минералообразующая роль  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  различна.  $\text{Fe}^{3+}$  как наиболее сильный катион силикатного расплава способен создавать железокислородные группировки, в результате чего выделяются оксиды железа – магнетит и гематит. Участие  $\text{Fe}^{3+}$  в образовании силикатов ограничено, однако в присутствии крупных катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  увеличивается возможность участия катиона железа в построении пироксенов.

При термической обработке стекол с повышенным содержанием стеклообразователей ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) в качестве основной кристаллической фазы выделяются твердые растворы на основе диопсида, в качестве сопутствующей – магнетит. Интенсивность дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов с повышенным содержанием стеклообразователей снижена, что отражает влияние данных компонентов на кристаллизационную способность. С ростом содержания оксидов бора и кремния снижается скорость роста кристаллов и уменьшается объем кристаллической фазы.

Сопоставление данных ДСК и РФА позволяет сделать вывод о последовательности фазовых превращений при термической обработке стекол системы  $\text{MgO-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : 700–800 °С – выделение магнетита; 800–900 °С – выделение пироксенов; свыше 1000 °С – выделение анортита (плаггиоклаза). В случае выделения анортита температура полного плавления кристаллической фазы (температура ликвидуса) существенно возрастает.

Для оценки влияния компонентов стекол системы  $\text{MgO-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  на их прочность проведено определение показателей механических свойств модельных стекол. По диаграммам деформации стекол установлено, что показатели прочности при изгибе и соответственно растяжении составляют 110–180 МПа. По влиянию на показатели прочности компоненты располагаются в следующей последовательности (по мере возрастания):  $\text{RO} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ . Показатели модуля упругости возрастают с ростом содержания компонентов в следующем ряду:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{RO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ . Наиболее выраженное влияние на показатели прочности оказывает оксид алюминия, что обусловлено как высокой прочностью связи  $\text{Al-O}$ , так и формированием алюмокремнекислородного структурного каркаса стекла. На диаграммах «состав–прочность» прослеживается влияние компонентов системы на показатели прочности (рис. 4).

На диаграмме «состав–прочность» в сечении системы  $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  выявляется сложный характер зависимости прочности от содержания  $\text{RO}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  при их совместном введении. На зависимости прочности от содержания данных компонентов имеется максимум, который обусловлен, очевидно, повышением степени связанности структурного каркаса за счет образования структурных групп  $[\text{BO}_{4/2}]\text{Ca}_{0,5}$ . При варьировании содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  определяющее

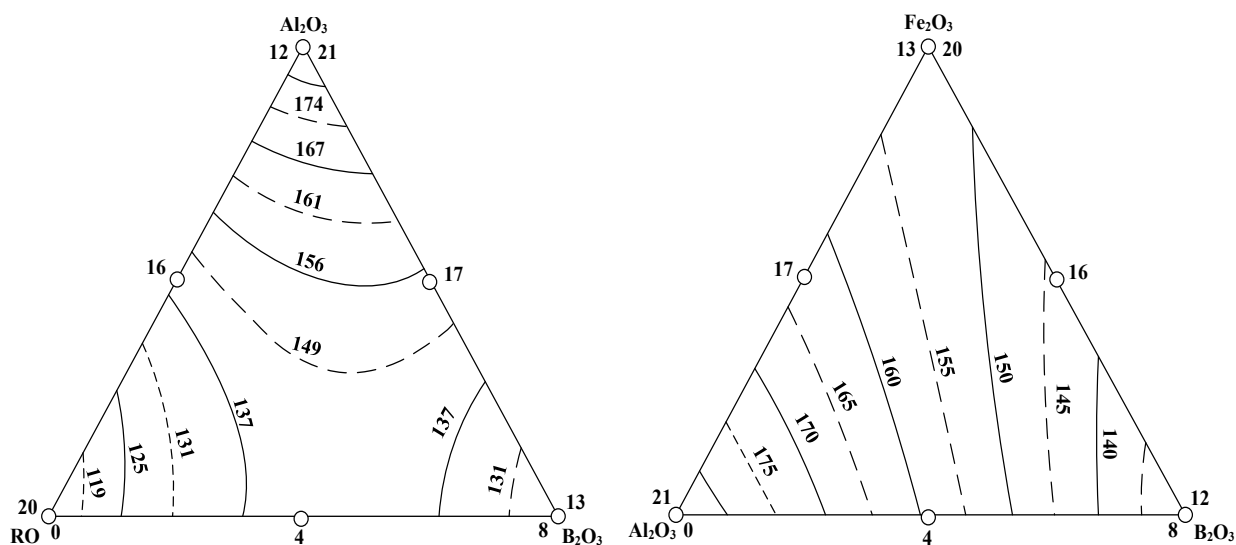


Рис. 4. Влияние состава стекол (мас.%) на показатели прочности при изгибе (МПа)

Fig. 4. Influence of glass composition (wt.%) on bending strength (MPa)

влияние на показатели прочности оказывает соотношение оксидов бора и алюминия, изменение содержания оксида железа в данном случае вносит незначительный вклад в величину данного показателя.

**Выводы.** По результатам комплексного исследования фазовых превращений при термической обработке стекол системы  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  установлены закономерности влияния модифицирующих и стеклообразующих компонентов на процессы их кристаллизации. Повышение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{RO}$  интенсифицирует процессы фазового разделения, при совместном введении  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  температура ликвидуса снижается. Кристаллические фазы при термической обработке выделяются в следующей последовательности: магнетит→пироксен→плаггиоклаз. Выделение плаггиоклаза с преобладанием анортитовой составляющей характерно для стекол с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не менее 15 мас.%, что связано с повышением степени полимеризации алюмокремнийкислородного каркаса стекла.

Установлена возможность повышения прочности стекол системы  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и, как следствие, непрерывных базальтовых волокон путем расширения диапазона химического состава. По возрастающему влиянию на показатели прочности модельных стекол компоненты располагаются в следующей последовательности:  $\text{RO} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ . На основании исследования технологических свойств модельных стекол и оценки их прочностных характеристик определены компоненты для модифицирования базальтовых стекол.

#### Список использованных источников

1. Höland, W. Glass-ceramic technology / W. Höland, G.H. Beall. – Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012. – P. 182–186. <https://doi.org/10.1002/9781118265987>
2. Basalt fibers / Volkan Acar [et al.] // Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites / Edited by M. Özgür Seydibeyoğlu, Amar K. Mohanty, Manjusri Misra. – Woodhead Publishing (Elsevier Ltd.), 2017. – P. 169–185. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00008-4>
3. Jones, F. R. 19 - The structure and properties of glass fibers / F. R. Jones, N. T. Huff // Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres / ed. A. R. Bunsell. – Woodhead Publishing, 2018. – P. 757–803. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101272-7.00019-5>
4. Джигирис, Д. Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д. Д. Джигирис, М. Ф. Махова. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 412 с.
5. Влияние  $\text{ZrO}_2$  на щелочестойкость и механические свойства базальтовых волокон / Я. В. Липатов [и др.] // Неорган. материалы. – 2012. – Т. 48, № 7. – С. 858–864.
6. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон / С. И. Гутников [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 2. – С. 223–228.
7. Манылов, М. С. Влияние модификации базальтового сырья на условия кристаллизации волокон: автореф. дисс. ... канд. хим наук : 02.00.21 / М. С. Манылов. – М., 2013. – 27 с.
8. Influence of boron-containing components on processing of basalt melts and glasses / Yu. G. Paulukevich [et al.] // International Symposium on Boron: Proceeding book, Turkey, 17–19 April 2019. – P. 509–514.
9. Влияние электронного состояния ионов железа на физико-химические свойства железосодержащих стекол / Н. И. Минько [и др.] // Физ.-мат. методы в исследовании свойств строительных материалов и в их производстве. – М., 1982. – С. 140–147
10. Tatarintseva, O. S. Effect of iron oxides on the proneness of synthesized basaltic melts toward fiber formation / O. S. Tatarintseva, N. N. Khodakova, T. K. Uglova // Glass and Ceramics. – 2012. – Vol. 69, N1-2. – P. 71–74. <https://doi.org/10.1007/s10717-012-9417-1>
11. Structural origin of  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  glass crystallization: Iron-containing clusters / M. Zhao [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – Vol. 547. – P. 120295 (8 p). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120295>
12. Korwin-Edson, M. L. Strength of High Performance Glass Reinforcement Fiber / M. L. Korwin-Edson, D. A. Hofmann, P. B. McGinnis // International Journal of Applied Glass Science. – 2012. – Vol. 3, N 2. – P.107–121. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2012.00089.x>
13. Raman spectra and surface structure of  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass leached in potassium hydroxide solutions / W. Zheng [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 40, N 6. – P. 600–610. <https://doi.org/10.1134/s108765961406011x>
14. Гутников, С. И. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых стекол и волокон на их основе : автореф. дис. ... канд. хим наук : 02.00.21 / С. И. Гутников. – М., 2013. – 24 с.
15. Manara, D. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study / D. Manara, A. Grandjean, D. R. Neuville // American Mineralogist. – 2009. – Vol. 94. – P. 777–784. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3027>
16. Лебедева, Г. А. Классификация петругрического сырья / Г. А. Лебедева, Г. П. Озерова, Ю. К. Калинин. – Л.: Наука, 1979. – 120 с.

## References

- Höland W., Beall G. H. *Glass-ceramic technology*. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pp. 182–186. <https://doi.org/10.1002/9781118265987>
- Acar V., Cakir F., Alyamaç E., Özgür Seydibeyoğlu M. Basalt fibers. Özgür Seydibeyoğlu M., Mohanty Amar K., Misra Manjusri (eds.) *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*. Woodhead Publishing (Elsevier Ltd.), 2017, pp. 169–185. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00008-4>
- Jones F. R., Huff N. T. 19 - The structure and properties of glass fibers. Bunsell A. R. (ed.) *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*. Woodhead Publishing, 2018, pp. 757–803. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101272-7.00019-5>
- Dzhigiris D. D., Makhova M. F. *Fundamentals of the production of basalt fibers and products*. Moscow, Teploenergetik Publ., 2002. 412 p. (in Russian).
- Lipatov Ya. V., Gutnikov S. I., Manylov M. S., Lazoryak B. I. Effect of ZrO<sub>2</sub> on the alkali resistance and mechanical properties of basalt fibers. *Inorganic Materials*, 2012, vol. 48, no. 7, pp. 751–756. <https://doi.org/10.1134/s0020168512060106>
- Gutnikov S. I., Malakho A. P., Lazoryak B. I., Loginov V. S. Influence of alumina on the properties of continuous basalt fibers. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 54, no. 2, pp. 191–196. <https://doi.org/10.1134/s0036023609020041>
- Manylov M. S. *Influence of modification of basalt raw materials on the conditions of fiber crystallization*. Moscow, 2013. 121 p. (in Russian).
- Paulukevich Yu. G., Papko L. F., Krauchuk A. P., Narkevich A. L. Influence of boron-containing components on processing of basalt melts and glasses. *Proc. International Symposium on Boron*. Turkey, 2019, pp. 509–514.
- Min'ko N. I. Influence of the electronic state of iron ions on the physicochemical properties of iron-containing glasses. *Fiz.-mat. metody v issled. svoystv stroit. materialov i v ikh pr-ve*. [Phys.-Math. methods in the study of the properties of building materials and in their production]. Moscow, 1982, pp. 81–87 (in Russian).
- Tatarintseva O. S., Khodakova N. N., Uglova T. K. Effect of iron oxides on the proneness of synthesized basaltic metals toward fiber formation. *Glass and Ceramics*, 2012, vol. 69, no. 1-2, pp. 71–74. <https://doi.org/10.1007/s10717-012-9417-1>
- Zhao M., Cao J., Geng X., Song W. Wang Z. Structural origin of CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass crystallization: Iron-containing clusters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, vol. 547, 2020120295 (8 p). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120295>
- Korwin-Edson M. L., Hofmann D. A., McGinnis P. B. Strength of High Performance Glass Reinforcement Fiber. *International Journal of Applied Glass Science*, 2012, vol. 3, no. 2, pp. 107–121. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2012.00089.x>
- Zheng W., Zhong J., Cao H., Wu H., Shen C. Raman spectra and surface structure of CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass leached in potassium hydroxide solutions. *Glass Physics and Chemistry*, 2014, vol. 40, no. 6, pp. 600–610. <https://doi.org/10.1134/s108765961406011x>.
- Gutnikov S. I. *Influence of aluminum oxide on the properties of basalt glasses and fibers based on them*. Moscow, 2010. 24 p. (in Russian).
- Manara D., Grandjean A., Neuville D. R. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study. *American Mineralogist*, 2009, vol. 94, pp. 777–784. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3027>
- Lebedeva G. A., Ozerova G. P., Kalinin Yu. K. Klassifikatsiya petrurgicheskogo syr'ya [Classification of petrurgical raw materials]. Leningrad, Nauka Publ., 1979. 120 p. (in Russian).

## Сведения об авторах

Павлюкевич Юрий Геннадьевич – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pavliukevitch.yura@yandex.ru

Папко Людмила Федоровна – канд. техн. наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: papko@belstu.by

Гундилович Николай Николаевич – канд. техн. наук. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kolgund@mail.ru

Ларионов Павел Сергеевич – мл. науч. сотрудник. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ununoktium@outlook.com

Уваров Александр Андреевич – студент факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: uvarov20002908@mail.ru

## Information about the authors

Pauliukevich Yury G. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pauliukevich@belstu.by

Papko Ludmila F. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: papko@belstu.by

Hundzilovich Mikalai M. – Ph. D. (Engineering). Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gundilovich@belstu.by

Larionov Pavel S. – Junior Researcher. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ununoktium@outlook.com

Uvarov Alexander A. – student of the Faculty of Chemical Technology and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uvarov20002908@mail.ru