

DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-12-96-109

^{1,2,*}Лазарова Ю.С., ²Онищук В.И., ^{2,3}Шабалин С.И.¹АО «НПО Стеклопластик»²Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова³Филиал Управляющая компания ООО «Завод ТЕХНО»

*E-mail: juliaitsmee@mail.ru

РОЛЬ Fe_2O_3 В СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ БЕСЩЕЛОЧНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО СТЕКЛОВОЛОКНА

Аннотация: Зола-уноса, образующаяся в качестве отхода на ТЭС и ГРЭС, содержит до 90 % суммы основных в силикатной промышленности оксидов кремния (SiO_2) и алюминия (Al_2O_3), и около 10 % представлено оксидами железа ($\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$), оксидами кальция, магния (CaO , MgO) и находит свое применение в качестве добавок в цементы, дорожное покрытие, минеральные удобрения и др. Применение золы-уноса в качестве сырьевого материала в стекольной промышленности, несмотря на решение экологических (утилизация отходов) и экономических задач (снижение себестоимости), может быть ограничено повышенным содержанием железа, традиционно считающимся нежелательной примесью, вызывающей, в первую очередь, окрашивание стекла и снижение его прозрачности. Однако, исследование представленное в статье, демонстрирует, что при определенных условиях железо, имеющее переменную валентность, в форме Fe_2O_3 может играть роль оксида-стеклообразователя, аналогично Al_2O_3 , не приводя к ухудшению свойств стекла, при этом себестоимость производства такого стекла будет ниже чем традиционного аналогичного состава. Для проверки выдвинутой гипотезы проводился расчет баланса кислорода в разработанных щелочных и бесщелочных (с щелочноземельными оксидами) железосиликатных стекол, используемых в производстве высококомодульных стекловолокон (ВМП), расчет степени связности, модуля упругости и плотности. При этом в разработанных составах производится частичная замена одного промежуточного стеклообразователя Al_2O_3 на другой – Fe_2O_3 . Баланс кислорода показывает, что для большинства исследуемых составов стекол кислорода, вносимого оксидами модификаторами (Na_2O , CaO , MgO), достаточно для компенсации отрицательного заряда образующихся тетраэдров $[\text{FeO}_4]^-$ и $[\text{AlO}_4]^-$. Это не противоречит, в условиях борьбы за кислород, оксидам Fe_2O_3 и Al_2O_3 одновременно участвовать в образовании сетки стекла при оптимальном соотношении всех компонентов стекла. Расчет подтверждается достаточно высокими значениями модуля упругости (81–86 ГПа) и низкой плотностью (2,47–2,57 г/см³) стекол, указывающей на компактную тетраэдрическую структуру. Кроме того, расчет высокотемпературной вязкости разработанных составов указывает на возможность выработки непрерывных стекловолокон типа ВМП при температурах в диапазоне 1250–1400 °С. Достижение температуры выработки уровня 1250 °С является рекордно низким показателем для такого типа стекол, что приведет к улучшению процесса формования элементарных волокон.

Ключевые слова: Fe_2O_3 как стеклообразователь, структура $[\text{FeO}_4]^-$ и $[\text{AlO}_4]^-$, снижение себестоимости стекловолокон, высококомодульное стекло, железосодержащие стекла, модуль упругости стекла, переработка золы-уноса ТЭС и ГРЭС

Введение. Высокомодульные стекловолокон (ВМП) выделяются среди силикатных неорганических стекловолокон своим рекордно высоким модулем упругости (до 93 ГПа), превосходя кварцевое волокно (77 ГПа). Разработка таких стекол в СССР в 60-х годах была обусловлена возросшими требованиями к прочности стекловолоконистых материалов и необходимостью создания безборных стекол с простым составом, не содержащих дефицитных и дорогостоящих оксидов. В результате были проведены работы, связанные с исследованием стекол различных составов в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$, легированных добавками TiO_2 , ZnO , SrO , BaO и других. Такие стекла в СССР получили название ВМП (зарубежный аналог имеет название S или

S-2 glass) и стали практически незаменимыми в качестве армирующего материала в конструкционных стеклопластиках [1]. В настоящее время более 78 % всех производимых композитных материалов армированы стекловолокном, применяемым как в стратегически важных отраслях, так и в быту: ветроэнергетика (11 %), автомобилестроение и авиастроение, космос, судостроение (49 %), строительство (17 %), спортивный инвентарь и многое другое [2]. Но подавляющая доля производимых ВМП волокон используется сегодня в критически важных направлениях, связанных с обороной и безопасностью государства, поэтому создание экономически выгодных и экологически совершенных технологий высококомодульных волокон сегодня полностью отвечает

цели национального проекта «Новые материалы и химия» для достижения технологической независимости и создания условий для формирования новых рынков и технологического лидерства в развитии производства композитных материалов (композитов) и изделий из них [3].

Повышение технологической устойчивости и независимости производства ВМП стекловолокон может достигаться различными научными решениями, наиболее рациональными из которых сегодня являются модификации химических составов и замещение традиционных дефицитных видов сырья на недефицитные, не требующие существенной дополнительной подготовки.

Ранее проведенными исследованиями [4] доказано, что переход от традиционного сырья (кварцевый песок и технический глинозем) к использованию техногенного отхода золы-уноса в производстве ВМП-волокон позволит существенно снизить затраты на закупку сырья и повысить доступность таких стекловолокон для производства композитов. Удельная стоимость стекольной шихты для получения 1000 кг стекла типа S на основе золы-уноса Рефтинской ГРЭС в 18 раз ниже, традиционной шихты. Кроме того, утилизация золы-уноса в качестве сырья для востребованной отрасли позволит сократить объемы складированных отходов и предотвратить дальнейшее расширение золоотвалов, исключая значительные площади земли из природопользования на длительный срок. Угольная энергетика России ежегодно генерирует примерно 22 млн. тонн золошлаковых отходов (ЗШО) и золы-уноса. Площадь, занимаемая хранилищами этих отходов, исчисляется десятками тысяч гектаров, при этом уровень их утилизации в России составляет лишь 9–15 %, в то время как в Европе он достигает 90 %, в Китае и Индии – 67 % и 55 %, соответственно [5].

Зола-уноса, образующаяся при сжигании угля, содержит значительное количество оксидов кремния (SiO_2) и алюминия (Al_2O_3) (в сумме не менее 90 %), необходимых для синтеза стекла. Третьим по содержанию компонентом является оксид железа (Fe_2O_3), который может присутствовать в стекле в двух валентных состояниях: FeO и/или Fe_2O_3 . Кроме того, зола-уноса содержит ценные модификаторы, такие как CaO , MgO и TiO_2 , традиционно используемые в качестве легирующих добавок в высокомодульных стеклах (ВМП). Физико-механические свойства золы-уноса позволяют говорить о её пригодности для использования в традиционных стекольных шихтах без дополнительной обработки [6]. Однако, исследования кристаллизационной способности стекла по типу ВМП синтезированное на основе

золы-уноса показали, что в интервале температур 1200–1300 °C одной из первых кристаллических фаз проявляются железистые минералы (магнетит, гематит и гетит) [7]. Это требует для разработки оптимальных параметров формирования стекловолокна и предотвращения кристаллизации в процессе производства более детального изучения влияния Fe_2O_3 на склонность к кристаллизации.

Для образования устойчивого стеклообразного состояния необходимо, чтобы атомы и ионы, составляющие стекло, формировали устойчивые комплексы, объединяющиеся в сложные пространственные структуры, что увеличивает вязкость и затрудняет кристаллизацию. Хотя оксиды железа в двух степенях окисления (FeO и Fe_2O_3) могут входить в структуру стекла, Fe_2O_3 представляет наибольший интерес, поскольку именно ион Fe^{3+} обладает кристаллохимическими характеристиками, позволяющими ему образовывать тетраэдры $[\text{FeO}_4]$, которые встраиваются в кремнекислородную сетку, повышая вязкость, снижая склонность к кристаллизации, а также увеличивая степень связности стекла и модуль упругости, что особенно важно при разработке ВМП-стекол [8–10].

В связи с этим, актуальной задачей является разработка оптимальных составов железосодержащих стекол на основе золы-уноса в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$, сочетающих высокий модуль упругости и устойчивость к кристаллизации в процессе формования. Решение этой задачи требует комплексных исследований структуры и технологических свойств стекломассы, направленных на создание эффективной технологии производства железосодержащих высокомодульных стекловолокон, что и представлено в данной статье.

Методы, оборудование, материалы. Для оценки вероятности участия Al_2O_3 и Fe_2O_3 в формировании стеклообразующей сетки разработанных железосодержащих стекол использовались следующие критерии: $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$ и $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 1$. Дополнительно проводился расчет стехиометрического соотношения кислорода к сумме катионов в стекле.

Степень полимеризации (связности) стекла, косвенно связанная с его прочностными характеристиками, оценивалась двумя способами:

1. По классической формуле, определяющей степень связности структуры стекла на основе соотношения атомов кремния и кислорода;

2. По формуле, учитывающей отношение мольной доли немостиковых кислородов (НМК) к мольной доле оксидов-стеклообразователей (Т) в стекле (отношение НМК/Т).

Для оценки физико-механических свойств разработанных стекол использовался расчетный метод аддитивности, предполагающий, что значения этих свойств линейно зависят от процентного содержания оксидов, входящих в состав стекла. В соответствии с этим подходом, каждое свойство рассчитывалось как сумма произведений массовой доли каждого оксида на соответствующий аддитивный коэффициент, отражающий вклад данного оксида в величину рассматриваемого свойства. Для расчета модуля Юнга были использованы аддитивные коэффициенты, предложенные Холлом, а для оценки плотности применялись коэффициенты Хаггинса и Сана.

Температура выработки непрерывного стекловолокна, соответствующая логарифму вязкости ($\lg \eta$) расплава, равному 3, оценивалась для разработанных составов в диапазоне 1250–1450 °C с использованием специализированных уравнений, разработанных для железосодержащих стекол [11].

Основная часть. Изменение формы или размера тела под действием сил называется деформацией, и одним из важнейших её видов является упругая деформация – способность материала менять форму и восстанавливаться после снятия нагрузки [12]. Сопротивление материала упругой деформации количественно оценивается модулем упругости (модулем Юнга при растяжении/сжатии, модулем сдвига). Чем выше модуль упругости, тем большее усилие требуется для деформации.

При проектировании волокон ВМП ключевое значение имеет модуль упругости, определяемый, в первую очередь, химическим составом стекла.

Упругая деформация в силикатных стеклах обусловлена изменением углов между тетраэдр-

рическими структурными единицами, образующими каркас стекла [13]. Структура магневоалюмосиликатных стекол (ВМП) представляет собой трехмерный каркас, состоящий из кремнекислородных $[\text{SiO}_4]$ и алюмокислородных $[\text{AlO}_4]$ тетраэдров, соединенных между собой мостиковыми атомами кислорода или ионами Mg^{2+} . Двухвалентные ионы щелочноземельных металлов (Mg^{2+} и Ca^{2+}) могут компенсировать отрицательный заряд двух немостиковых атомов кислорода, связанных с алюмокислородными тетраэдрами, тем самым способствуя образованию связей между этими тетраэдрами. Al_2O_3 , являясь промежуточным оксидом по способности к стеклообразованию, в данном случае, как и кремний, преимущественно образует тетраэдрическую группировку $[\text{AlO}_4]^-$ за счет возникновения донорно-акцепторной связи с ионами кислорода, вносимыми MgO . За счет высокого заряда ион Mg^{2+} имеет достаточно сильное взаимодействие с отрицательно заряженными тетраэдрами, что приводит к образованию более жесткой и менее подвижной структуры, что затрудняет поворот и перемещение тетраэдров при приложении нагрузки [13].

С увеличением в составе стекла оксидов, имеющих энергию связи с кислородом более 100 кДж/моль, модуль упругости и прочность увеличиваются, это и объясняет химический состав стекла ВМП, содержащий оксиды с высокой энергией связи [12]: Si-O – 443 кДж/моль; Al-O – 331–423 кДж/моль (координационное число = 4); Mg-O – 155 кДж/моль; Ca-O – 134 кДж/моль.

ВМП-стекло характеризуется химическим составом, близким к составу золы-уноса Рефтинской ГРЭС, включая содержание и соотношение основных оксидов (SiO_2 , Al_2O_3) (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав используемой золы-уноса Рефтинской ГРЭС и пределы изменения стекла ВМП масс. %

Наименование материала	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	SO_3
Зола-уноса Рефтинской ГРЭС	58–62	25–28	До 1,5	1–3	До 1,5		4–8	До 1,0
Стекло ВМП	53–65	20–27	6–25	0–9	0,1–0,9		0,01–0,6	–

Существенным отличием в химическом составе золы-уноса от ВМП-стекла является содержание оксида железа (Fe_2O_3), достигающее 4–8 масс.%. Это количество сопоставимо с содержанием, например, оксидов CaO или MgO в ВМП-стекле, что предполагает значительное влияние Fe_2O_3 на структуру и свойства получаемого стекла, и делает необходимым определение его роли в исследуемой системе.

Железосодержащие стекла известны в производстве стекловолокна, в частности, как основа для базальтовых волокон, получаемых из

магматических горных пород (базальтов). Базальтовые волокна также относятся к классу высокомодульных и высокопрочных, однако содержание Fe_2O_3 в них может достигать 13 масс.%, а содержание щелочных оксидов – до 8 масс.%. Свойства щелочных железосодержащих стекол, такие как кристаллизационная способность, вязкость и склонность к фазовому разделению, достаточно хорошо изучены. В этих стеклах оксид железа (Fe_2O_3) часто рассматривается как структурный аналог Al_2O_3 [14–16].

Разнообразному проявлению Al в силикатных стеклах благоприятствует то, что отношение ионного радиуса Al (0,053 нм при координационном числе (КЧ)=4) к радиусу аниона кислорода, равное 0,38, находится в пределах геометрических границ между координацией 6 и 4 (0,41), при КЧ=6 это отношение составляет 0,45. Вследствие такого пограничного положения Al получает возможность построения структуры в четверной и шестерной координации [17]. Элементы с частично заполненной 3d-электронной оболочкой, такие как железо, характеризуются переменной валентностью и также способностью изменять координационное число, которое определяется составом стекла и температурой его варки. В связи с этим, железо может присутствовать в стекле в двух валентных состояниях: в виде FeO, которому свойственно КЧ равное 6 и, как следствие, возможность существования только в форме октаэдрической координации или Fe₂O₃ с возможностью образовывать как тетраэдрическую координацию (при КЧ=4), так и октаэдрическую координацию (при КЧ=6) [8–10].

Ион Fe³⁺ имеет меньший ионный радиус (0,049 нм при КЧ=4 и 0,063 нм при КЧ=6) и больший заряд, чем Fe²⁺ (ионный радиус 0,078 нм). Это делает его более подходящим для замещения Al³⁺ в тетраэдрических позициях, поскольку для координационного числа 4 ион Al достаточно велик и может замещаться ионами меньшего радиуса аналогично тому как это происходит в кристаллических минералах [18]. Таким образом, в высокомодульных стеклах, характеризующихся высокой прочностью и жесткостью, важно, чтобы железо находилось в форме Fe₂O₃ с КЧ=4. В таком состоянии Fe³⁺ встраивается в структуру стекла в виде тетраэдров [FeO₄]⁻, выступая в роли стеклообразователя (аналогично Al₂O₃, SiO₂), увеличивая прочность стекла. Напротив, железо в форме FeO (Fe²⁺) или Fe₂O₃ (Fe³⁺ в октаэдрической координации), имеющих КЧ=6, ведет себя

как модификатор. В этом положении ионный радиус железа (0,063–0,078 нм) оказывается близок к радиусу Mg²⁺ (0,074 нм), что приводит к разрыхлению сетки стекла и снижению механической прочности. Предположение, что Fe₂O₃, подобно Al₂O₃, способен участвовать в формировании и упрочнении кремнекислородного каркаса основывается на следующих факторах:

- высокий заряд иона – 3⁺;
- малый ионный радиус: 0,063 нм при КЧ=6 и 0,049 нм при КЧ=4, что близко к Al³⁺ (0,057 нм при КЧ=6 и 0,053 нм при КЧ=4);
- низкое координационное число – 4;
- отношение радиуса катиона к радиусу аниона ($\frac{r_K}{r_{O^{2-}}}$) находится вблизи верхнего предела устойчивости тетраэдрической координации (0,225–0,414) – 0,45 (0,41 для Al³⁺);

- сопоставимая теплота образования анионов – (SiO₄⁴⁻ – 308 ккал/г-ион, FeO₄⁵⁻ – 340 ккал/г-ион, AlO₄⁵⁻ – 360 ккал/г-ион);

- высокая энергия связи с кислородом: Fe–O – около 301 кДж/моль (при КЧ=4); Al–O – 331–423 кДж/моль (при КЧ=4); Si–O – 443 кДж/моль.

В системе SiO₂–Fe₂O₃–Na₂O железо может образовывать тетраэдры [FeO₄]⁻, которые входят в структурную сетку стекла, при выполнении соотношения $\frac{Fe_2O_3}{Na_2O} < 1$ [19]. При этом тетраэдры [FeO₄]⁻, подобно [AlO₄]⁻, будут иметь избыточный отрицательный заряд, который должен быть компенсирован катионами щелочных металлов. Известно, что тетраэдры [AlO₄]⁻ в силикатных стеклах не существуют изолированно и стабилизируются при наличии иона щелочного металла, который локализуется вблизи тетраэдра и частично компенсирует его отрицательный заряд, формируя группу атомов [(AlO₄)Me⁺]⁴⁻ (рис. 1) [12]. При этом роль щелочного иона (Na⁺) меняется и он не приводит к разрыву структурной сетки.

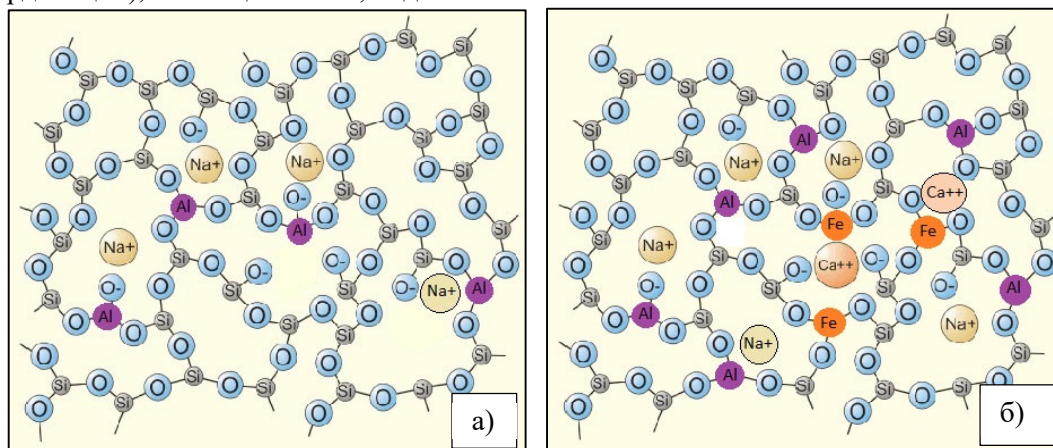


Рис. 1. Строение щелочного алюмосиликатного стекла (а) и железоалюмосиликатного стекла с добавлением щелочноземельных оксидов (б)

Вероятно, способность Al и Fe к переходу в стекле из одной координации в другую должна определяться не только концентрацией Me_2O , но и концентрацией MeO , являющихся по своей природе активными оксидами, вносимыми в систему то количество кислорода, которое необходимо для построения тетраэдров $[\text{AlO}_4]^-$ и $[\text{FeO}_4]^-$ тетраэдров с образованием группы атомов типа $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Na}$, $[\text{AlO}_{4/2}]\text{K}$, $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Ca}_{0,5}$, $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Mg}_{0,5}$ и $[\text{FeO}_{4/2}]\text{Na}$, $[\text{FeO}_{4/2}]\text{K}$, $[\text{FeO}_{4/2}]\text{Ca}_{0,5}$, $[\text{FeO}_{4/2}]\text{Mg}_{0,5}$ (рис. 2) [8, 20]. В этой связи, особый интерес представляет исследование бесщелочных алюмосиликатных железосодержащих стекол, легированных щелочноземельными оксидами, в качестве перспективного материала для производства ВМП волокон.

Отличие от щелочных стекол, в ВМП-стеклах щелочные ионы отсутствуют, а присутствуют только щелочноземельные. Кроме того, значительное количество Al_2O_3 (23–25 масс. %) в составе ВМП-стекол может создавать конкуренцию железу за кислород, вносимый только щелочноземельными оксидами. Подобное явление наблюдается в натриевоалюмоборосиликатных стеклах, где при недостатке щелочного оксида образуются тетраэдры $[\text{AlO}_4]^-$, приводя к уменьшению количества тетраэдров $[\text{BO}_4]^-$ и увеличению количества треугольников BO_3 . Это связано с тем, что тетраэдрическая координация алюминия энергетически выгодна, поскольку соотношение ионных радиусов катиона и аниона лежит в пределах устойчивости четверной координации (0,41), а для катионов бора составляет 0,15, что ниже требуемых значений 0,225–0,414 [21].

Аналогично, для Fe^{3+} отношение $\frac{r_K}{r_{O^{2-}}}$ составляет около 0,45, что может указывать на энергетическую предпочтительность образования тетраэдров $[\text{AlO}_4]^-$ в первую очередь. В этом случае железо, вероятно, будет в октаэдрической координации. Возможность перехода Fe_2O_3 в

трехкоординированное состояние в стеклах, содержащих Al_2O_3 , вероятно, будет определяться также и общей концентрацией железа в стекле. Логично, что при высоких концентрациях железа большее его количество будет находиться в роли модификатора, тогда как при низких концентрациях может преобладать тетраэдрическая форма, свойственная оксиду-стеклообразователю.

Для теоретического определения роли железа в структуре магнийалюмосиликатных стекол методом расчета энергетических и кинетических параметров системы разработаны модельные составы стекол с различным содержанием Fe_2O_3 (от 1 до 7 масс. %), охватывающим диапазон концентраций, характерных для золы-уноса Рефтинской ГРЭС (таблица 2).

Для каждого стекла сумма содержания оксидов группы R_2O_3 является постоянной, поэтому изменение содержания Al_2O_3 сопровождается соответствующим изменением содержания Fe_2O_3 .

Наряду с бесщелочными стеклами, разработаны и щелочные составы, в которых концентрации Al_2O_3 , Fe_2O_3 и MgO оставались неизменными, а количество Na_2O определялось соотношением $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}} < 1$. В бесщелочных составах в качестве модификатора использовался либо только MgO (11 мас. %), либо смесь $\text{CaO}+\text{MgO}$ (в сумме 11 мас. %). Предполагалось, что частичная замена MgO на CaO снизит верхний предел кристаллизации стекла, а содержание CaO до 10% обеспечит снижение вязкости в области высоких температур [22]. Состав БЩС-4 имеет отношение (%) $\text{CaO}:\text{MgO}$, равное 2,6:1, что близко к эвтектическому соотношению 2:1 и составам, расположенным вблизи эвтектической линии на диаграмме альбит-анортит-диопсид. Кроме того, был спроектирован состав с отношением (%) $\text{CaO}:\text{MgO}$, близким к 1:1 (0,8:1). При этом, содержание CaO в составах таких стекол обеспечивалось присутствием этого оксида в химическом составе золы-уноса.

Таблица 2

Химический состав моделируемых стекол, масс. %

Серия, наименование состава стекла		Содержание оксидов, мас. %						
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	TiO_2
Щелочное	ЩС-1	54,9	25,1	1,0	0,5	11,5	6,8	0,2
	ЩС-2	53,8	23,5	3,0	1,5	10,7	6,9	0,6
	ЩС-3	52,9	19,6	7,0	1,4	10,6	8,0	0,6
Бесщелочное	БЩС-1	61,1	25,6	1,0	0,5	11,4	0,12	0,2
	БЩС-2	60,3	23,7	3,0	1,5	10,7	0,3	0,6
	БЩС-3	61,3	19,5	7,0	1,3	10,7	0,4	0,6
	БЩС-4	61,4	19,6	7,0	8,0	3,0	0,4	0,6
	БЩС-5	61,4	19,6	7,0	5,0	6,0	0,4	0,6

Содержание SiO_2 в модельных составах стекол колеблется от 52,9 до 61,9 мас.%, что укладывается в допустимые пределы его содержания для ВМП-стекол.

В щелочной серии стекол содержание SiO_2 (посредством введения Na_2O до 8 мас.%) было снижено до 52,9–54,9 мас.%. В серии бесщелочных составов содержание SiO_2 варьируется от 60,3 до 61,4 мас.%, при неизменяемом содержании оксидов Al_2O_3 и MgO , типичном для ВМП-стекол.

Замена части стеклообразователя (SiO_2) оксидом щелочного металла (Na_2O), характеризую-

$$f_{\text{Si}} = n\text{SiO}_2 / (n\text{Me}_2\text{O} + n\text{MeO} + 3n\text{Me}_2\text{O}_3 + 2n\text{MeO}_2 + 5n\text{Me}_2\text{O}_5 + 3n\text{MeO}_3) \quad (1)$$

Наивысшем значением f_{Si} обладает кварцевое стекло и составляет 0,50. Вероятно, показатель f_{Si} в качестве меры связности стекол характеризует только кремнекислородные стекла, не содержащие других стеклообразователей, иначе концентрацию кислорода необходимо было бы соотнести с концентрацией всех стеклообразователей [23]. В связи с тем, что важной задачей при разработке железосодержащих ВМП стекол являлось достижение высокого модуля упругости, поэтому такие оксиды, как Al_2O_3 и Fe_2O_3 , должны находиться преимущественно в тетраэдрическом положении. В этом случае они будут образовывать сложные комплексы, изоморфно замещая ионы Si^{4+} в кремнеземной сетке, что не должно сказываться на снижении степени полимеризации сетки стекла.

Для оценки роли Al_2O_3 в структуре стекла использовалось условие $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$ (в таблице 3 обозначено, как f_{Al}), отражающее необходимость компенсации заряда при

$$\frac{n(\text{SiO}_2) + 3n(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3n(\text{Fe}_2\text{O}_3) + n(\text{CaO}) + n(\text{MgO}) + n(\text{Na}_2\text{O}) + 2n(\text{TiO}_2)}{n(\text{SiO}_2) + n(\text{Al}_2\text{O}_3) + n(\text{Fe}_2\text{O}_3) + n(\text{CaO}) + n(\text{MgO}) + n(\text{Na}_2\text{O}) + n(\text{TiO}_2)} \quad (2)$$

где n – мольная доля оксида.

Степень полимеризации проектируемых стекол, определялась соотношением НМК/Т, где НМК – число немостиковых кислородов, Т=Si,

щегося большим ионным радиусом и низким зарядом иона, низким ионным потенциалом и слабой энергией связи с кислородом, вызывает деполимеризацию структуры стекла. Это происходит из-за увеличения содержания немостиковых кислородов (НМК), которые разрывают связи - Si-O-Si- в кремнеземной «сетке».

Для оценки степени полимеризации стекол часто используется показатель степени связности (f_{Si}), определяемый как отношение количества атомов кремния к количеству атомов кислорода, введенных оксидами металлов:

вхождении Al^{3+} в тетраэдрическую координацию. Поскольку образование $[\text{AlO}_4]$ -тетраэдров энергетически выгодно, то возможность вхождения Fe_2O_3 в тетраэдрическую структуру оценивалась по остаточному принципу с использованием критерия $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 1$ (в таблице 3 обозначено, как f_{Fe}). В обоих случаях концентрации оксидов представлены в мольных долях.

Для всех проектируемых составов был рассчитан баланс кислорода, представляющий собой отношение общего количества атомов кислорода к общему количеству анионов и катионов. Значение этого отношения должно быть не менее 1, что указывает на наличие избыточного кислорода в структуре стекла. Этот избыток позволяет выдвинуть предположение о возможности перехода оксидов, проявляющих промежуточные свойства, в роль стеклообразователей. Баланс кислорода рассчитывался по следующей формуле (2):

Al, Fe – число катионов стеклообразователей [24]. Степень полимеризации максимальна при НМК/Т, равном нулю.

Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Рассчитанные значения НМК/Т, f_{Al} , f_{Fe} и баланс кислорода проектируемых железосодержащих ВМП стекол

Состав	Мольные доли оксидов							НМК/ Т	f_{Al}	f_{Fe}	Баланс кислорода О/Ме
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	TiO_2				
ЩС-1	0,581	0,156	0,004	0,006	0,080	0,181	0,002	0,346	1,7	25,1	1,32
ЩС-2	0,526	0,19	0,012	0,017	0,071	0,170	0,004	0,348	1,8	5,4	1,32
ЩС-3	0,570	0,127	0,028	0,016	0,083	0,170	0,005	0,368	2,1	4,0	1,31
БЩС-1	0,647	0,160	0,004	0,006	0,001	0,180	0,002	0,230	1,1	3,4	1,33
БЩС-2	0,644	0,149	0,012	0,017	0,004	0,170	0,004	0,236	1,3	1,6	1,32
БЩС-3	0,655	0,123	0,028	0,015	0,004	0,170	0,004	0,234	1,4	1,4	1,20
БЩС-4	0,689	0,129	0,027	0,096	0,004	0,049	0,005	0,175	0,9	0,3	1,32
БЩС-5	0,680	0,127	0,027	0,059	0,004	0,098	0,005	0,192	1,1	0,02	1,31

Для всех железосодержащих стекол значения $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ и $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}) / \text{Fe}_2\text{O}_3$ больше 1, за исключением составов БЩС-4 и БЩС-5, при этом баланс кислорода для всех составов также превышает 1. Это дает основание полагать, что Fe_2O_3 теоретически может иметь трехкоординационное состояние и выступать в роли стеклообразователя подобно Al_2O_3 и лишь в составах БЩС-4 и БЩС-5 только часть железа будет находиться в тетраэдрическом положении.

Показатель НМК/Т варьируется от 0,175 до 0,368 и снижается с уменьшением содержания Na_2O в стекле. Замена Al_2O_3 на Fe_2O_3 не оказывает существенного влияния на степень полимеризации структуры, о чем свидетельствует показатель НМК/Т, который увеличивается незначительно в ряду ЩС-1-2-3 (от 0,346 до 0,368) или остается относительно стабильным в бесщелочной серии стекол БЩС-1-2-3 (от 0,230 до 0,236). Заметное снижение НМК/Т наблюдается только в составах БЩС-4 и БЩС-5 (0,175 и 0,192, соответственно). При схожем содержании SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 в составах БЩС-3-4-5, показатель НМК/Т в составе БЩС-3 значительно выше (0,234), что, вероятно, обусловлено соотношением CaO и MgO в составах БЩС-4 и БЩС-5.

Несмотря на более высокий ионный потенциал Mg^{2+} (0,03) по сравнению с Ca^{2+} (0,02), его меньший ионный радиус и большую энергию связи Me-O , считается что Ca^{2+} более эффективно стабилизирует структуру силикатных стекол при частичной замене Mg^{2+} . В частности, в присутствии крупных катионов, таких как, K^+ , Na^+ , Ca^+ , создаются благоприятные возможности для перехода Al_2O_3 в трехкоординированное состояние, а введение в состав стекла до 10 масс. % CaO способствует увеличению модуля Юнга

[12]. Это может быть связано с большей поляризуемостью Ca^{2+} и его склонностью к более высоким координационным числам (6–8). Поляризуемость Ca^{2+} позволяет ему легче деформировать свою электронную оболочку, что улучшает его взаимодействие с окружающими атомами кислорода и компенсацию избыточного отрицательного заряда $[\text{AlO}_4]^-$ и вероятно $[\text{FeO}_4]^-$. Высокие координационные числа Ca^{2+} позволяют ему эффективно связывать несколько тетраэдров вместе.

Таким образом, моделируемые составы стекла могут содержать три стеклообразующих оксида, что повышает связность каркаса стекла и увеличивает его модуль упругости (модуль Юнга ($E_{\text{ст}}$)). Зависимость модуля Юнга от химического состава является сложной, особенно в случае стекол, содержащих оксиды с переменной валентностью, которые в стекле играют двойную роль, что может вносить погрешность в расчеты. Для оценки модуля Юнга ($E_{\text{ст}}$) моделируемых составов использовали коэффициенты Холла [25], учитывающий введение Fe_2O_3 в состав стекла, по формуле (3):

$$E_{\text{ст}} = P_1 E_1 + P_2 E_2 \dots P_n E_n \quad (3)$$

где P – содержание оксидов в масс.%; E – соответствующий коэффициент.

Плотность моделируемых стекол рассчитывали по Хиггинсу и Сану с помощью факторов, полученных для каждого оксида в зависимости от степени связности (f_{Si}) рассчитываемого стекла, а также в отличие от многих других расчетных методов этот учитывает содержание Fe_2O_3 [20]. При расчете модуля связности по формуле (1) в числитель были отнесены оксиды Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Расчетные значения модуля Юнга, плотности и степени связности ($f_{\text{Si+Al+Fe}}$) приведены в таблице 4.

Таблица 4

Расчетные значения модуля Юнга, плотности и показателя $f_{\text{Si+Al+Fe}}$ для проектируемых железосодержащих стекол

Показатель	Значения показателей для стекол								
	ВМП	ЩС-1	ЩС-2	ЩС-3	БЩС-1	БЩС-2	БЩС-3	БЩС-4	БЩС-5
Ест, ГПа	80-95	85	83	84	86	86	85	81	83
ρ , г/см ³	~ 2,59	2,4652	2,5341	2,5275	2,4410	2,4790	2,5216	2,5468	2,5646
$f_{\text{Si+Al+Fe}}$	0,47	0,41	0,41	0,41	0,39	0,39	0,39	0,42	0,42

Расчетные значения модуля Юнга для разработанных составов находятся в диапазоне 81–86 ГПа, что близко к целевым показателям стекол ВМП (80–95 ГПа) и на 10–15 % выше чем у стекла Е (74 ГПа). При этом, плотность составов варьируется от 2,4652 до 2,5668 г/см³, что характерно для стекол, используемых в производстве

стекловолокна, и относительно невысоко для высокомодульных стекол с такими значениями модуля Юнга. Полученные результаты указывают на то, что разработанные стекла обладают конкурентоспособной прочностью при меньшей массе.

Как правило, увеличение содержания щелочных оксидов (Na_2O) приводит к снижению

модуля Юнга и увеличению количества немости-ковых кислородов (НМК), уменьшая степень полимеризации структуры. В то же время увеличение содержания щелочноземельных оксидов (CaO, MgO) или Al_2O_3 может оказывать обратное влияние, повышая модуль Юнга и степень полимеризации. В разработанных составах, по-видимому, наблюдается компенсация этих эффектов, когда уменьшение содержания одних оксидов компенсируется увеличением содержания других, что позволяет поддерживать относительно стабильные значения модуля Юнга и степени полимеризации.

Совокупность физико-механических свойств стекла определяет стабильность процесса формования стекловолокна. К таким свойствам относятся: температурная зависимость вязкости и кристаллизационная способность.

$$\eta_{1450} = 0,677X_1 - 4,615X_2 + 2,802X_3 + 0,76X_4 - 0,868X_5 + 0,241X_6 - 7,03X_7$$

$$\eta_{1400} = 1,165X_1 - 5,34X_2 + 5,36X_3 + 0,056X_4 - 1,586X_5 - 0,488X_6 - 10,45X_7$$

$$\eta_{1350} = 2,002X_1 - 13,189X_2 + 8,79X_3 + 0,151X_4 - 2,15X_5 - 0,63X_6 - 19,74X_7$$

$$\eta_{1300} = 4,14X_1 - 29,01X_2 + 12,608X_3 + 0,54X_4 - 3,655X_5 + 1,236X_6 - 42,27X_7$$

$$\eta_{1250} = 5,35X_1 - 12,17X_2 + 16,46X_3 + 2,45X_4 + 6,008X_5 + 10,33X_6 - 75,82X_7$$

где η – вязкость, Пз; X_1 – содержание SiO_2 , масс. %; X_2 – TiO_2 ; X_3 – Al_2O_3 ; X_4 – Fe_2O_3 ; X_5 – MgO ; X_6 – CaO ; X_7 – Na_2O .

Свойства должны находиться в определенном соотношении друг с другом, что позволяет стекло назвать технологичным для получения непрерывного стекловолокна. Наибольшее внимание следует уделять кристаллизационной способности и температуре, соответствующей $\log \eta = 3$, условно принимаемой за вязкость формования волокна. Разность температур верхнего предела кристаллизации (T_s) и температуры, соответствующей $\log \eta = 3$, принято называть температурным интервалом формования волокна. Как правило, для стабильного процесса требуется, чтобы температурный интервал формования составлял не менее 60 °C [26].

Для оценки вязкости разработанных составов в интервале температур 1250–1450 °C использовались формулы [10]:

На рис. 3 представлен график температурной зависимости $\lg \eta$ в пределах 1250–1450 °C для моделируемых составов в области высоких температур, в таблице 5 таблица данных.

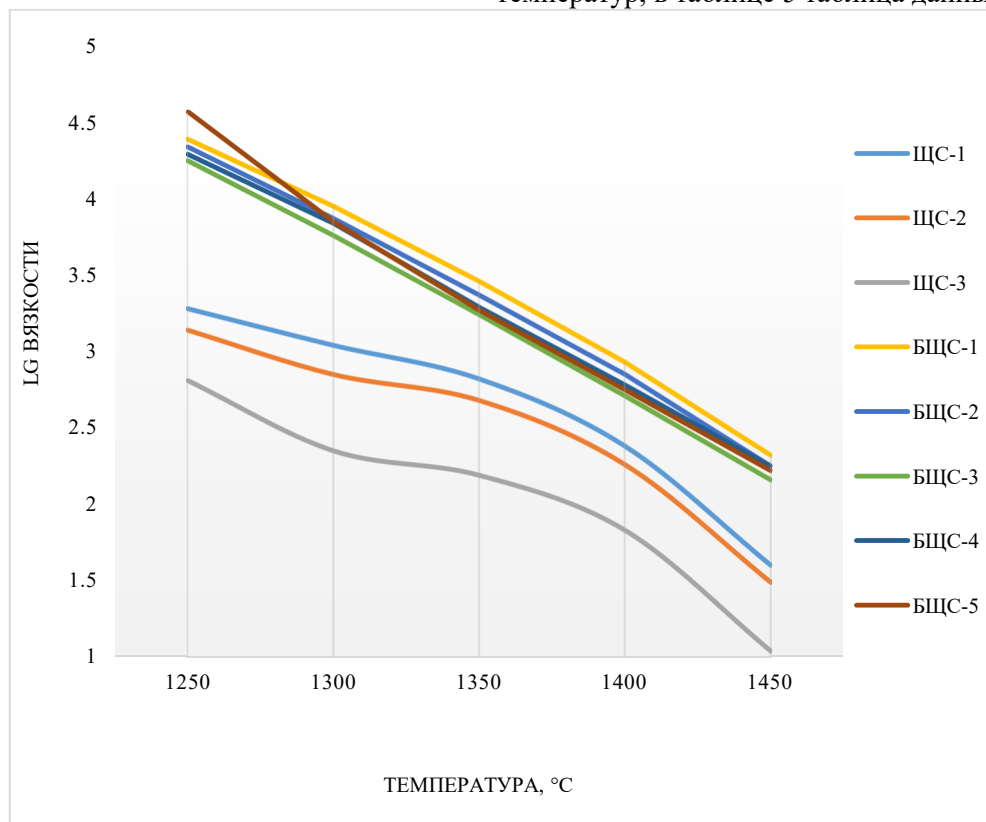


Рис. 3. Температурная зависимость $\lg \eta$ (расчетная) в пределах 1250–1450 °C для моделируемых составов

Таблица 5

**Температурная зависимость $\lg \eta$ (расчетная) в пределах 1250–1450 °С
для моделируемых составов**

Состав стекла	Температура, °С				
	1250	1300	1350	1400	1450
ЩС-1	3,3	3,0	2,8	2,4	1,6
ЩС-2	3,1	2,9	2,7	2,3	1,5
ЩС-3	2,8	2,4	2,2	1,8	1,0
БЩС-1	1,4	4,0	3,5	2,9	2,3
БЩС-2	4,3	3,9	3,4	2,9	2,3
БЩС-3	4,3	3,8	3,2	2,7	2,2
БЩС-4	4,3	3,8	3,3	2,8	2,3
БЩС-5	4,6	3,9	3,3	2,8	2,2

Очевидно, что щелочные составы (ЩС-1, ЩС-2 и ЩС-3) обладают меньшей вязкостью по сравнению с бесщелочными. У щелочных составов логарифм вязкости ($\lg \eta$), равный 3, достигается при более низких температурах (1250–1300 °С). Внутри щелочной серии уменьшение содержания Al_2O_3 и замещение его на Fe_2O_3 приводит к снижению вязкости расплава. В бесщелочной серии стекол влияние этой замены менее выражено. Хотя состав БЩС-1 (с высоким содержанием Al_2O_3 (25,6 масс. %) и низким Fe_2O_3 (1,0 масс.)) демонстрирует несколько меньшую вязкость, чем состав БЩС-3 (с меньшим Al_2O_3 (19,5 масс. %) и большим Fe_2O_3 (7,0 масс. %)), эта разница не так существенна, как в щелочной серии. Температура, при которой логарифм вязкости ($\lg \eta$) бесщелочных стекол БЩС-1-5 достигает значения 3, находится в более высоком диапазоне (1350–1400 °С).

Полученные расчетные значения вязкости хорошо согласуются с вязкостью, определённой экспериментальным методом для ранее синтезированного стекла на основе золы-уноса Рефтинской ГРЭС (состав, масс. % 50,69 – SiO_2 ; 22,82 – Al_2O_3 ; 4,71 – Fe_2O_3 ; 5,50 – MgO ; 8,73 – CaO ; 5,73 – Na_2O ; TiO_2 – 0,98):

- 1350 °С $\lg \eta = 2,88$;
- 1400 °С $\lg \eta = 2,67$ [27].

Для стекол из базальтовых пород близкого состава (масс. % 55–60 SiO_2 , 15–20 Al_2O_3 , 2,5–7,5 Fe_2O_3 , 13–18 $MgO+CaO$, 3 Na_2O) к проектируемым составам стекол, вязкость изменяется следующим образом:

- 1400 °С – 2,4–2,5;
- 1350 °С – 2,6–2,8;

– 1300 °С – 3,0–3,3;

– 1250 °С – 3,5–3,8 [17].

Стекло ВМП достигает $\lg \eta = 3$ при 1565 °С, в то время как производство стекловолокна из него ведется при 1400 °С [28].

В рамках создания благоприятных условий для службы стеклоплавильного платино-родиевого сосуда, необходимо стремиться использовать расплавы с наиболее низкими температурными пределами выработки, что подтверждают целесообразность использования разработанных составов.

Выводы.

Проведенные расчеты энергетических и кинетических параметров показали, что в разработанных щелочных ($SiO_2-Al_2O_3-MgO-Fe_2O_3-Na_2O$ (легированных добавками TiO_2 и CaO)) и бесщелочных ($SiO_2-Al_2O_3-MgO-Fe_2O_3-CaO$) стеклах на основе железосодержащей золы-уноса, железо в форме Fe_2O_3 может проявлять себя как функциональный компонент стекла, образуя тетраэдры $[FeO_4]$, при одновременном нахождении с традиционными стеклообразователями – SiO_2 , Al_2O_3 (промежуточный оксид). При этом в работе продемонстрировано, что количественная замена одного промежуточного оксида (Al_2O_3) на другой (Fe_2O_3), при сохранении суммы R_2O_3 в составах, не приводит к заметному ухудшению свойств алюмосиликатных стекол для ВМП волокон. При такой замене наблюдается ряд положительных изменений относительно традиционных стекол, не содержащих железо:

– сохранение высокого уровня модуля упругости стекла – от 81 до 86 ГПа;

- относительно невысокая плотность стекла
- от 2,4652 до 2,5668 г/см³;
- снижение вязкости расплава стекол;
- снижение температурного предела выработки непрерывного стекловолокна при вязкости расплава, соответствующей $\lg \eta = 3$, на 50–200 °С.

Однако, важнейшим показателем, определяющим пригодность стекол для выработки непрерывного стекловолокна, является его верхний предел кристаллизации, который будет определен для каждого состава после их синтеза. Следует учитывать, что Fe_2O_3 в тетраэдрическом положении приводит к увеличению вязкости стекла, укреплению структурных связей и, как результат, к снижению кристаллизационной способности, увеличивая температуру верхнего предела кристаллизации, что противоположно действию FeO . Хотя соотношение щелочных и щелочноземельных оксидов к содержанию Al_2O_3 и Fe_2O_3 в разработанных составах способствует стабилизации Fe^{3+} , но результирующий эффект будет также определяться условиями варки стекол, от которого будет зависеть равновесие в системе $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Результаты работы могут стать основой для разработки технологии 100 % переработки золы-уноса в полезные продукты, в частности, в высококомодульные стекловолокна или их аналоги. Это одновременно решит проблему переполненных золоотвалов и снизит себестоимость продукции, делая ее более доступной для гражданского применения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трофимов Н.Н., Бадалова Э.Д., Доброскокин Н.В., Корнев С.Н. Наука и производство стекловолокна и стеклопластиков: сборник статей. М.: ОАО «Домодедовская типография», 2006. 262 с.
2. Мировой рынок производства композитов [Электронный ресурс] URL: <https://arm-plast.ru/ozavode/novosti/mirovoj-gylnok-proizvodstva-kompozitov.html> (дата обращения 02.05.2025)
3. Правительство Российской Федерации: Национальный проект «Новые материалы и химия» [Электронный ресурс] URL: <http://government.ru/rugovclassifier/931/about/> (дата обращения 22.06.2025)
4. Лазарова Ю.С. Новое сырье для производства стекловолокна // Сборник докладов международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. 2023. ч.11. С. 108–113.
5. Утилизация золы уноса: комплексные решения проблемы отходов угольной энергетики по индийским рецептам [Электронный ресурс] URL: <https://stroygaz.ru/publication/materials/utilizatsiya-zoly-unosa-kompleksnye-resheniya-problemy-otkhodov-ugolnoy-energetiki-po-indiyskim-rets/> (дата обращения 02.05.2025)
6. Онищук В.И., Лазарова Ю.С., Евтушенко Е.И. Оценка возможности использования золы Рефтинской ГРЭС в производстве непрерывного стекловолокна // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. № 5. С. 71–81. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-5-71-81.
7. Онищук В.И., Лазарова Ю.С., Прохоренко Д.С. Идентификация продуктов кристаллизации стекол для производства стекловолокна, полученных на основе техногенных отходов ТЭЦ // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2023. № 12. С. 83–96. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-12-83-96.
8. Павлюкевич Ю.Г., Папко Л.Ф., Гундилович Н.Н. Фазовое разделение и свойства стекол системы $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2022. Т. 58. № 3. С. 317–324. DOI: 10.29235/1561-8331-2022-58-3-317-324
9. Лазарова Ю.С. О влиянии оксидов железа на технологические свойства расплавов, полученных на основе техногенных отходов ТЭЦ // Научные чтения: сб. докладов междунар. науч.-практ. конф. 2023. С. 483–490.
10. Лазарова Ю.С. Технологические особенности применения зол ТЭС в производстве непрерывных стекловолокон // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. 2024. С. 88–93.
11. Tatarintseva O.S., Khodakova N.N., Uglova, T.K. Dependence of the viscosity of basalt melts on the chemical composition of the initial mineral material // Glass Ceram. 2012. No 68. Pp. 323–326 DOI: 10.1007/s10717-012-9381-9
12. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. М.: Стройиздат, 1983. 430 с.
13. Пух В.П., Байкова Л.Г., Киреенко М.Ф. Атомная структура и прочность неорганических стекол // Физика твердого тела. 2005. Т. 47, № 5. С. 850–856.
14. Конон М.Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$: дис. на соискание учен. степени кандидата химич. наук / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Орден Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. В.Г. Гребенщикова. 2016. 139 с.
15. Михайлов В.И. Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III):

дис. на соискание учен. степени кандидата химич. наук / Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2016. 129 с.

16. Воловецкий М.В. Валентное и структурное состояние атомов железа в стеклах ударного и вулканического происхождения [Текст]: автореф. дис. на соискание учен. степени кандидата химич. наук / Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. 2010. 25 с.

17. Мясников А.А. Исследование области выщелачивания волокон из железосодержащих стекол и базальтов для получения высококремнеземных материалов: дис. на соискание учен. ст. канд. техн. наук / А.А. Мясников; научн. рук. М.С. Асланова; Укр. филиал ВНИИСПиСВ Министерства химической промышленности СССР. 1967. 225 с.

18. Геохимия элементов: группа железа [Электронный ресурс] URL: http://www1.geol.msu.ru/deps/geochems/rus/distance/gr_course_ge_t8.pdf (дата обращения 03.07.2025)

19. Борисов Н.В., Васильев В.Г., Конаков В.Г. Комплексообразование железа с участием ионов O^{2-} в расплавах и стеклах системы $Na_2O-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ // Вестник СПбГУ. 2005. № 1. С. 47–54.

20. Аппен А.А. Химия стекла. М.: «Химия», 1970. 352 с.

Информация об авторах

Лазарова Юлия Сергеевна, аспирант кафедры технологии стекла и керамики. E-mail: juliaitsmee@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46. Научный сотрудник АО «НПО Стеклопластик», Россия, 141551, Московская область, г.о. Солнечногорск, р.п. Андреевка, к. 3А/4

Онищук Виктор Иванович, кандидат технических наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики. E-mail: v.onishchuk@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Шабалин Сергей Иванович, аспирант кафедры технологии стекла и керамики. E-mail: shabalin@tn.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46. Директор научно-технического центра Филиал управляющая компания ООО «Завод ТЕХНО», Россия 390047, Рязанская область, г. Рязань, р-н Восточный промузел, д. 21, стр. 58.

Поступила 01.07.2025 г.

© Лазарова Ю.С., Онищук В.И., Шабалин С.И., 2026

21. Кручинин Д.Ю., Фарафонтова Е.П. Физическая химия стеклообразного состояния: Учебное пособие. М.: М-во науки и высшего образования РФ, 2021. 108 с.

22. Артамонова М.В. Строение и физико-химические свойства стекла: учеб. пособие. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1972. 162 с.

23. Медведев Е.Ф. Фактор связности структуры как критерий, определяющий водородную проницаемость стекол // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 11. С. 145–149

24. Гутников С.И. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых стекол и волокон на их основе : автореф. дис. на соискание учен. ст. канд. тех. наук : 02.00.21 / Гутников Сергей Иванович ; науч. рук. Б.И. Лазорьяк ; МХТИ им. М.В. Ломоносова. 2009. 24 с.

25. Матвеев М.А., Матвеев Г.М., Френкель Б.Н. Расчеты по химии и технологии стекла: Справочное пособие. М.: Стройиздат, 1972. 233 с.

26. Асланова М.С., Колесов Ю.И., Хазанов В.Е. Стекланные волокна М.: Химия, 1979. 256 с.

27. Лазарова Ю.С. О возможности и особенностях использования зол-уноса ТЭС в производстве непрерывных стекловолокон // Сборник статей XII Международный научно-исследовательский конкурс «Лучшая студенческая работа 2024». 2024. с. 50-59.

28. Wallenberger F.T., Watson J.C., Hong Li. Glasses fiber // ASM Handbook. 2001. Vol. 20. Pp. 27–34. DOI: 10.31399/asm.hb.v21.a0003353

^{1,2,*}Lazarova Yu.S., ²Onishchuk V.I., ^{2,3}Shabalin S.I.¹AO «NPO Stekloplastik»²Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov³Filial Upravlyayushchaya kompaniya OOO «Zavod TEHNO»

*E-mail: juliaitsmee@mail.ru

ROLE OF Fe_2O_3 IN THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALKALI-FREE IRON-CONTAINING MAGNESIUM ALUMOSILICATE GLASSES FOR CONTINUOUS HIGH-MODULUS FIBERGLASS, DEVELOPED ON THE BASIS OF FLY ASH

Abstract. Fly ash formed as waste at thermal power plants and GRES contains up to 90 % of the amount of silicon (SiO_2) and aluminum (Al_2O_3) oxides, which are basic in the silicate industry, and about 10 % is represented by iron oxide ($\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$), calcium, magnesium oxides (CaO , MgO) and finds its application in as additives in cements, paving, mineral fertilizers, etc. The use of fly ash as a raw material in the glass industry, despite solving environmental (waste disposal) and economic problems (cost reduction), may be limited by the increased iron content, which is traditionally considered an undesirable impurity, causing, first of all, staining of glass and reducing its transparency. However, the study presented in the article demonstrates that under certain conditions, iron with variable valence in the form of Fe_2O_3 can play the role of a glass-forming oxide, similar to Al_2O_3 , without degrading the properties of glass, while the cost of producing such glass will be lower than the traditional similar composition. To test the hypothesis put forward, the calculation of the oxygen balance in the developed alkaline and alkali-free (with alkaline earth oxides) iron-alumosilicate glasses used in the production of high-modulus glass fibers (HMP), the calculation of the degree of connectivity, modulus of elasticity and density was carried out. At the same time, in the developed formulations, one intermediate glass-forming agent Al_2O_3 is partially replaced by another, Fe_2O_3 . The oxygen balance shows that for most of the studied glass compositions, oxygen introduced by modifier oxides (Na_2O , CaO , MgO) is sufficient to compensate for the negative charge of the formed tetrahedra $[\text{FeO}_4]^-$ and $[\text{AlO}_4]^-$. This does not contradict, in the conditions of the struggle for oxygen, the oxides Fe_2O_3 and Al_2O_3 simultaneously participate in the formation of a glass grid with an optimal ratio of all glass components. The calculation is confirmed by sufficiently high values of the elastic modulus (81–86 GPa) and low density (2,47–2,57 g/cm³) of the glasses, indicating a compact tetrahedral structure. In addition, the calculation of the high-temperature viscosity of the developed compositions indicates the possibility of producing continuous glass fibers of the VMP type at temperatures in the range of 1250–1400 °C. Reaching the production temperature of 1250 °C is a record low for this type of glass, which will lead to an improvement in the molding process of elementary fibers.

Keywords: Fe_2O_3 as a glass-forming agent, structure of $[\text{FeO}_4]^-$ and $[\text{AlO}_4]^-$, cost reduction of fiberglass, high-modulus glass, iron-containing glasses, modulus of elasticity of glass, processing of fly ash of thermal power plants and GRES

REFERENCES

1. Trofimov N.N., Badalova E.D., Dobroskokin N.V., Kornev S.N. Science and Production of Fiberglass and Glass-Plastics: A Collection of Articles. [Nauka i proizvodstvo steklovolokna i stekloplastikov: sbornik statei.]. Moskva: OAO «Domodovskaya tipografiya», 2006. 262 p (rus)
2. The global composite manufacturing market [Mirovoi rynek proizvodstva kompozitov] URL: <https://arm-plast.ru/o-zavode/novosti/mirovoj-ryinok-proizvodstva-kompozitov.html> (date of treatment: 02.05.2025)
3. Government of the Russian Federation: National Project "New Materials and Chemistry" [Pravitel'stvo Rossiiskoi Federatsii: Natsional'nyi proekt «Novye materialy i khimiya»] URL: <http://government.ru/ru-govclassifier/931/about/> (date of treatment: 22.06.2025)
4. Lazarova Yu.S. New raw materials for glass fiber production [Novoe syr'e dlya proizvodstva steklovolokna]. Sbornik dokladov mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii molodykh uchenykh BGTU im. V.G. Shukhova. 2023. ch.11. Pp.108-113. (rus)
5. Fly ash disposal: comprehensive solutions to the problem of coal-fired energy waste using Indian recipes [Utilizatsiya zoly unosa: kompleksnye resheniya problemy otkhodov ugol'noi energetiki po indiiskim retseptam] URL: <https://stroygaz.ru/publication/materials/utilizatsiya-zoly-unosa-kompleksnyereheniya-problemy-otkhodov-ugolnoy-energetiki-po-indiiskim-rets/> (date of treatment: 02.05.2025)
6. Onishchuk V.I., Lazarova Yu.S., Evtushenko E.I. Evaluation of the possibility of using the ash from the Reftinskaya GRES in the production of continuous fiberglass [Otsenka vozmozhnosti izpol'zovaniya zoly Reftinskoi GRES v proizvodstve nepreryvnogo steklovolokna]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2021. No 5. Pp. 71–81. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-5-71-81. (rus)

7. Onishchuk V.I., Lazarova I.U.S., Prokhorenko D.S. Identification of crystallization products of glasses for the production of fiberglass obtained from technogenic waste of thermal power plants [Identifikatsiya produktov kristallizatsii stekol dlya proizvodstva steklovolokna, poluchennykh na osnove tekhnogennykh otkhodov TETs]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2023. No 12. Pp. 83–96. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-12-83-96. (rus)
8. Pavlyukevich Yu. G., Papko L.F., Gundilovich N.N. Phase separation and properties of glasses in the $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system [Fazovoe razdelenie i svoystva stekol sistemy $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$]. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series. 2022. Vol. 58. No 3. Pp. 317–324. DOI: 10.29235/1561-8331-2022-58-3-317-324 (rus)
9. Lazarova Yu.S. On the effect of iron oxides on the technological properties of melts obtained from technogenic waste of thermal power plants [O vliyaniy oksidov zheleza na tekhnologicheskie svoystva rasplavov, poluchennykh na osnove tekhnogennykh otkhodov TETs]. Naukoemkie tekhnologii i innovatsii (XXV nauchnye chteniya): sb. dokladov mezhdunar. nauch. prakt. konf. 2023. Pp. 483–490. (rus)
10. Lazarova Yu.S. Technological features of using TPP ash in the production of continuous glass fibers [Tekhnologicheskie osobennosti primeneniya zol TES v proizvodstve nepreryvnykh steklovolokon]. Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya molodykh uchenykh BGТУ im. V.G. Shukhova. 2024. Pp. 88–93. (rus)
11. Tatarintseva O.S., Khodakova N.N., Uglova, T.K. Dependence of the viscosity of basalt melts on the chemical composition of the initial mineral material. Glass Ceram. 2012. No. 68. Pp. 323–326 DOI: 10.1007/s10717-012-9381-9
12. Pavlushkin N.M. Chemical Technology of Glass and Sytals. [Khimicheskaya tekhnologiya stekla i sitallov] Moskva: Stroiizdat, 1983. 430 p. (rus)
13. Pukh V.P., Baikova L.G., Kireenko M.F. Atomic structure and strength of inorganic glasses [Atomnaya struktura i prochnost' neorganicheskikh stekol]. Physics of the Solid State. 2005. Vol 47. Pp. 850–856. (rus)
14. Konon M.Yu. Phase separation and physical and chemical properties of glasses in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system [Fazovoe razdelenie i fiziko-khimicheskie svoystva stekol sistemy $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$]: dis. na soiskanie uchen. stepeni kandidata khimich. Nauk. Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe uchrezhdenie nauki Ordena Trudovogo Krasnogo Znameni Institut khimii silikatov im. V.G. Grebenshchikova. 2016. 139 p. (rus)
15. Mikhailov V.I. Preparation and physical and chemical properties of materials based on nanodispersed aluminum and iron (III) oxides [Poluchenie i fiziko-khimicheskie svoystva materialov na osnove nanodispersnykh oksidov alyuminiya i zheleza (III)]: dis. na soiskanie uchen. stepeni kandidata khimich. Nauk. Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe uchrezhdenie Institut khimii Komi nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya Rossiiskoi akademii nauk. 2016. 129 p. (rus)
16. Volovetskii M.V. Valence and structural state of iron atoms in glasses of impact and volcanic origin [Valentnoe i strukturnoe sostoyanie atomov zheleza v steklakh udarnogo i vulkanicheskogo proiskhozhdeniya]: avtoref. dis. na soiskanie uchen. stepeni kandidata khimich. Nauk. Institut geokhimii i analiticheskoi khimii im. V.I. Vernadskogo RAN. 2010. 25 p. (rus)
17. Myasnikov A.A. Research on the leaching of fibers from iron-containing glasses and basalts to obtain high-silica materials [Issledovanie oblasti vyshchelachivaniya volokon iz zhelezosoderzhashchikh stekol i bazaltov dlya polucheniya vysokokremnezemnykh materialov]: dis. na soiskanie uchen. st. kand. tekhn. Nauk. Ukr. filial VNIISPISV Ministerstva khimicheskoi promyshlennosti SSSR. 1967. 225 p. (rus)
18. Geochemistry of the elements: iron group [Geokhimiya elementov: gruppа zheleza] URL: http://www1.geol.msu.ru/deps/geoch-ems/rus/distance/gr_course_ge_t8.pdf (date of treatment: 03.07.2025). (rus)
19. Borisov N.V., Vasil'ev V.G., Konakov V.G. Complex formation of iron involving O^{2-} ions in melts and glasses of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system [Kompleksoobrazovanie zheleza s uchastiem ionov O^{2-} v rasplavakh i steklakh sistemy $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$]. Vestnik of Saint Petersburg University. 2005. Vol. 1. Pp. 47–54. (rus)
20. Appen A.A. Chemistry of glass [Khimiya stekla]. Moskva: «KHimiya», 1970. 352 p. (rus)
21. Kruchinin D.Yu., Farafontova E.P. Physical Chemistry of the Glassy State: A Textbook. [Fizicheskaya khimiya stekloobrazhnogo sostoyaniya: Uchebnoe posobie]. Moskva: M-vo nauki i vysshego obrazovaniia RF, 2021. 108 p. (rus)
22. Artamonova M.V. Structure and physical and chemical properties of glass: textbook. manual. [Stroenie i fiziko-khimicheskie svoystva stekla: ucheb. Posobie]. Moskva, MKhTI im. D.I. Mendeleeva, 1972. 162 p. (rus)
23. Medvedev E.F. The connectivity factor of the structure as a criterion for determining the hydrogen permeability of glasses [Faktor svyaznosti struktury kak kriterii, opredelyayushchii vodorodnuyu pronitsaemost' stekol]. Al'ternativnaya energetika i ekologiya. 2007. No 11. Pp. 145–149. (rus).

24. Gutnikov S.I. The effect of aluminum oxide on the properties of basalt glasses and fibers based on them [Vliyanie oksida alyuminiya na svoistva bazal'tovykh stekol i volokon na ikh osnove] : avoref. dis. na soiskanie uchen. st. kand. tekhn. nauk : 02.00.21 ; nauch. ruk. B.I. Lazoryak ; MKhTI im. M.V. Lomanosova. 2009. 24 p. (rus).

25. Matveev M.A., Matveev G.M., Frenkel' B.N. Calculations in Glass Chemistry and Technology: A Reference Guide [Raschety po khimii i tekhnologii stekla: Spravochnoe posobie]. Moskva: Stroizdat, 1972. 233 p. (rus).

26. Aslanova M.S., Kolesov Yu.I., Khazanov V.E. Glass fibers [Steklyannye volokna] Moskva: KKhimiia, 1979. 256 p. (rus).

27. Lazarova Yu.S. About the possibility and features of using TPP fly ash in the production of continuous glass fibers [O vozmozhnosti i osobennostyakh ispol'zovaniya zol-unosa TES v proizvodstve nepreryvnykh steklovolokon]. Sbornik statei XII Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii konkurs «Luchshaya studenteskaya rabota 2024». 2024. Pp. 50–59. (rus).

28. Wallenberger F.T., Watson J.C., Hong Li. Glasses fiber. ASM Handbook. 2000. Vol 20. Pp. 27–34. DOI: 10.31399/asm.hb.v21.a0003353

Information about the authors

Lazarova, Iuliia S. Postgraduate student. E-mail: juliaitsmee@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46. Nauchnyy sotrudnik AO «NPO Stekloplastik», Rossiya, 141551, Moskovskaya oblast', g.o. Solnechnogorsk, r.p. Andreevka, k. 3A/4

Onishchuk, Viktor I. PhD, Professor. E-mail: v.onishchuk@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Shabalin Sergey I. Postgraduate student. E-mail: shabalin@tn.ru Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46. Direktor nauchno-tehnicheskogo centra, Filial upravlyayushchaya kompaniya OOO «Zavod TEHNO», Rossiya 390047, Ryazanskaya oblast', g. Ryazan', r-n Vostochnyy promuzel, d. 21, str. 58

Received 01.07.2025

Для цитирования:

Лазарова Ю.С., Онищук В.И., Шабалин С.И. Роль Fe_2O_3 в структуре и свойствах бесщелочных железосодержащих магнийалюмосиликатных стекол для непрерывного высокомодульного стекловолокна. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2025. № 12. С. 96–109. DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-12-96-109

For citation:

Lazarova Yu.S., Onishchuk V.I., Shabalin S.I. Role of Fe_2O_3 in the structure and properties of alkali-free iron-containing magnesium aluminosilicate glasses for continuous high-modulus fiberglass, developed on the basis of fly ash. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2025. No. 12. Pp. 96–109. DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-12-96-109