

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

ДІДУК ІРИНА ІВАНІВНА



УДК 666.189.21; 666.9

**ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ ОКСИДАМИ ТИТАНУ, ЦИРКОНІЮ ТА
БОРУ РОЗПЛАВІВ ГІРСЬКИХ ПОРІД НА ЇХ ТЕХНОЛОГІЧНІ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ВЛАСТИВОСТІ ОТРИМАНИХ ВОЛОКОН**

Спеціальність: 05.02.01 – Матеріалознавство
Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича Національної Академії Наук України

Науковий керівник: доктор технічних наук, старший науковий співробітник,
Баглюк Геннадій Анатолійович,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М.
Францевича НАН України, м. Київ,
заступник директора з наукової роботи.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
Букетов Андрій Вікторович,
Херсонська державна морська академія
МОН України, м.Херсон,
завідувач кафедри транспортних технологій та
механічної інженерії;

доктор технічних наук, професор,
Сизоненко Ольга Миколаївна,
Інститут імпульсних процесів і технологій
НАН України, м.Миколаїв,
головний науковий співробітник, в.о. завідувача відділу
імпульсної обробки дисперсних систем.

Захист відбудеться “ 19 ” січня 2021 р. о 11 годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 26.207.03 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.
Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ, вул. Кржижанівського, 3,
к.208.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту проблем
матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м.
Київ, вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розісланий “ 7 ” __12__ 2020 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



О.В.Хоменко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток сучасних технологій неможливо уявити без використання ефективних та доступних волокнистих матеріалів на основі мінеральних, скляних та інших волокон. Особливе місце в різних галузях промисловості займають неперервні та дискретні базальтові волокна – загальна назва алюмосилікатних волокон отриманих із розплавів гірських порід, таких як базальти, габро-діабази, андезити-базальти, порфірити та інші породи широко розповсюджені в Україні та світі. Перевагами базальтових волокон є вдале поєднання їх високих експлуатаційних характеристик (температуростійкість, механічна міцність, модуль пружності, низька теплопровідність, високі вібростійкість, зносостійкість, стійкість до агресивних середовищ) із доступністю і низькою вартістю сировини, яка використовується без попередньої переробки.

В основу технологій одержання базальтових волокон покладено застосування гірських порід вулканічного походження як натуральної екологічно чистої сировини, де технологічні параметри виробництва волокон визначаються з урахуванням вже існуючого хімічного і мінералогічного складів вихідної сировини.

Аналіз літературних джерел показав абсолютну недостатність відомостей стосовно дослідження структури базальтових матеріалів, зокрема, волокон. Об'єм наявної інформації про базальтові матеріали має пряме відношення до їх використання. Інтенсивний розвиток виробництва волокон і матеріалів на їх основі в світі та в нашій країні зумовлює постановку важливих науково-технічних задач отримання їх з заданим комплексом властивостей і високими якісними показниками, оптимізацію процесів переробки та раціонального застосування. Але при цьому не завжди враховується можливість модифікування складу гірської породи іншими компонентами, котрі могли б значно поліпшити фізико-хімічні властивості розплавів, стекол та волокон.

Актуальність даної роботи обумовлена поставленим науково-технічним завданням, а саме – виявлення впливу добавок оксидів титану, цирконію та бору на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокнутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон.

Незважаючи на можливе збільшення вартості вихідної сировини з урахуванням модифікуючих добавок, за рахунок збереження енергоресурсів, підвищення продуктивності та покращення якості, в подальшому, може бути зменшена собівартість одержаних волокон та матеріалів на їх основі. Застосування нових волокон для виробництва матеріалів та композитів дозволить зменшити ризики, пов'язані з руйнуваннями стратегічних об'єктів та споруд (доріг, мостів, дамб, контейнерів, сховищ хімічних та радіоактивних відходів, фільтрувальних матеріалів та ін.)

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація відповідає основним науковим тематикам Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України та виконана в рамках тем відомчого замовлення НАН України: №0101U004450 «Дослідження основних реологічних та фізико-хімічних процесів формування структури волокон із розплавів гірських порід», (2000-2003 р.); №0106U002586 «Дослідження фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних силікатних розплавів та змочування ними жаростійких сплавів», (2006 р.); №0107U001954 «Дослідження впливу TiO_2 і ZrO_2 на корозійну стійкість волокон силікатних розплавів основного складу та міжфазної взаємодії на межі волокно-в'язуче для створення композицій різного призначення», (2007-2011);

№0108U000246 «Дослідження впливу оксидів кремнію, нікелю та магнію в природних та штучних силікатних системах на процеси волокнуутворення, фізико-хімічні властивості розплавів, волокон та міжфазові процеси взаємодії в багатокомпонентних композиційних системах з метою удосконалення технології виготовлення матеріалів різного функціонального призначення», (2008-2010); №0111U002124 «Дослідження впливу вихідних компонентів на структуру і властивості теплоізоляційних матеріалів на основі волокон з гірських порід базальтоподібного складу та модифікованих неорганічних зв'язок», (2011-2013); №0113U000313 «Модифіковані волокна на основі сировини гірських порід для створення фільтруючих матеріалів з високорозвиненою поверхнею мікро-, мезо-, та макропоруватої структури для очищення водяного та повітряного середовища», (2013-2015); №0116U003507 «Розробка неперервних волокон із силікатних систем на основі гірських порід із покращеними формуючими властивостями та підвищеними технічними характеристиками», (2016-2018); №0118U001054 «Дослідження фазових рівноваг в багато-компонентних тугоплавких оксидних системах $Al_2O_3-TiO-Ln_2O_3$, де $Ln=(Nd, Er, Yb)$ і $Al_2O_3-ZrO_2-CoO$ та створення фізико-хімічних основ мікроструктурного проектування композиційних матеріалів функціонального і конструкційного призначення з нанокристалічних порошків», (2018-2020).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – виявлення закономірностей впливу добавок оксидів титану, цирконію та бору на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокнуутворення та структуру отриманих з них волокон задля підвищення рівня основних фізико-хімічних та функціональних властивостей останніх при експлуатації в умовах впливу агресивних зовнішніх факторів (лужного та кислого середовища, нейтронного випромінювання).

Досягнення цієї мети вимагало вирішення наступних задач:

1. Провести аналіз сучасного стану досліджень в області отримання алюмосилікатних волокон із гірських порід, введення модифікуючих добавок у вихідну сировину для поліпшення фізико-хімічних властивостей волокон.

2. Дослідити основні магматичні гірські породи типу базальту та штучні силікатні системи, поведінку гірських порід при нагріванні, основні фізико-хімічні, реологічні (поверхневий натяг, в'язкість), та технологічні (плавлення, гомогенність, кристалізаційна та змочуюча здатність, здатність до волокнуутворення) властивості багатокомпонентних силікатних розплавів різних складів.

3. Визначити вплив добавок оксидів титану, цирконію та бору на вищевказані характеристики розплавів гірських порід.

4. Дослідити характеристики поверхні та корозійну стійкість волокон із силікатних розплавів різного складу в лужному та кислому середовищах та надати рекомендації щодо їх застосування.

5. Провести оцінку ефективності використання базальто-борної фібри як наповнювача композитного бетону для поглинання нейтронного випромінювання.

Об'єкт дослідження – модифікування оксидами титану, цирконію та бору алюмосилікатних (базальтових) волокон із розплавів гірських порід вулканічного походження типу базальтів.

Предмет дослідження – вплив добавок оксидів титану, цирконію та бору на основні властивості розплавів (плавлення, гомогенність, поверхневий натяг, в'язкість, кристалізаційна та змочуюча здатність, здатність до волокнуутворення), структуру та

фізико-хімічні властивості волокон із розплавів гірських порід.

Методи дослідження. Хімічний і рентгеноспектральний аналіз; рентгенофазовий (РФА); диференційно-термічний аналіз (ДТА); ІЧ-спектроскопія; визначення характеристик розплавів (поверхневий натяг, густина, змочування, в'язкість, кристалізаційна здатність); оптична та скануюча електронна мікроскопія (SEM); температурно-часові умови волокноутворення визначались на лабораторному однофільєрному стенді; визначення фізико-хімічних властивостей волокон (міцність, хімічна стійкість); вимірювання щільності потоку нейтронів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Дістали подальшого розвитку уявлення про закономірності впливу мінералогічного та хімічного складу гірських порід на фізико-хімічні характеристики розплавів (густина, поверхневий натяг, в'язкість, температура верхньої межі кристалізації, крайовий кут змочування) та властивості й структурні особливості будови базальтових волокон. Показано, зокрема, що найбільш високим рівнем міцності (2000÷2240 МПа) відзначаються волокна, отримані з розплавів силікатних стекол із гірських порід базальтової групи з підвищеним вмістом у своєму складі (до 15 % (мас.)) оксидних сполук заліза та найменшим вмістом Al_2O_3 (13÷17 %).

2. Вперше проведено дослідження по вивченню впливу добавок оксидів TiO_2 ; ZrO_2 ; V_2O_5 на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокноутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон. Показано, що введення V_2O_5 в розплав зменшує в'язкість розплаву та розширяє температурний інтервал волокноутворення, тоді як введення в склад базальтового розплаву оксидів титану або цирконію та збільшення їх вмісту в розплаві призводить до підвищення температури верхньої межі кристалізації розплаву, та, як наслідок, звуження температурного інтервалу волокноутворення. Волокна модифіковані оксидами TiO_2 та ZrO_2 мають високі показники хімічної стійкості в агресивних середовищах у порівнянні з немодифікованими волокнами, отриманими з розплавів аналогічних компонентних груп.

3. За результатами дослідження залежності крайового кута змочування платино-родієвої пластини силікатними розплавами вперше встановлено принципову відмінність характеру залежності кута змочування від температури для різних компонентних груп гірських порід. Показано, що розплави алюмосилікатних нейтральних стекол, у складі яких відсутні сполуки заліза, характеризуються практично стабільним високим значенням крайового кута змочування (на рівні 35÷40 °) в температурному діапазоні існування рідкої фази. На відміну від розплавів алюмосилікатних стекол, кут змочування для силікатних стекол із гірських порід базальтової групи, що характеризуються наявністю у своєму складі до 15 % (мас.) оксидних сполук заліза, характеризується вже суттєвою залежністю від температури і зменшується в 5÷6 раз при збільшенні температури від 1200 °С до 1350 °С.

4. Вперше встановлено, що введення в склад розплавів гірських порід до 5–10 % (мас.) оксидів титану або цирконію збільшує кут змочування відповідних розплавів у порівнянні з аналогічними складами базальтових розплавів без оксидів титану та цирконію на всьому температурному діапазоні досліджень.

5. Вперше показано ефективність використання добавок базальтової фібри, отриманої з розплаву гірських порід модифікованого оксидом бору, для підвищення захисних властивостей бетону від нейтронного випромінювання. Встановлено, що введення

20÷30 кг/м³ базальто-борної фібри в склад бетону зменшує потік нейтронів від 15 % до 3-х раз (в залежності від загального вмісту фібри та товщини бетону).

Достовірність та обґрунтованість результатів, положень та висновків забезпечується використанням сучасних методів дослідження, точністю використаних засобів вимірювання, значним обсягом одержаних результатів.

Практичне значення отриманих результатів:

1. Результати досліджень по введенню добавок оксидів TiO₂, ZrO₂ та B₂O₃ – наукове підґрунтя для розробки нових видів волокон та композитів у вигляді тонких, супертонких та неперервних волокон різного складу для експлуатації в умовах впливу зовнішніх факторів (температурного, лужного та кислого середовища, нейтронного випромінювання). Результати роботи мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Вони будуть використані як довідковий матеріал для матеріалознавців, спеціалістів у галузі базальтових технологій і забезпечать розробку новітніх композиційних матеріалів для різних галузей промисловості.

2. На основі проведених в роботі досліджень розроблено і отримано волокна з гірських порід модифіковані B₂O₃. Встановлено, що зі зменшенням товщини бетонного захисного шару до 100 мм необхідний рівень захисту від випромінювання забезпечується при використанні базальтової фібри, як наповнювача бетону, модифікованої 12 % (мас.) B₂O₃, тоді як в разі захисних шарів товщиною 500 мм достатній рівень захисту реалізується із застосуванням волокна, модифікованого 6 % (мас.) B₂O₃.

3. Матеріали дисертації підтверджено актом впровадження на ТОВ ВКП «Чернівецький завод теплоізоляційних матеріалів» від 21 грудня 2018 р., де вперше отримані дослідні зразки неперервних волокон із гірських порід типу базальтів, модифіковані B₂O₃ (від 3 до 12 % (мас.)) та патентами України на винахід та корисну модель.

Особистий внесок здобувача.

Усі основні результати дисертаційної роботи отримані особисто автором або за його безпосередньої участі. Постановка задач досліджень, планування експериментів, аналіз та обговорення отриманих результатів, формулювання висновків, підготовка публікацій до друку виконано автором спільно з науковим керівником дисертаційної роботи д.т.н. Баглоком Г.А., а також з науковими керівниками наукових тем, у рамках яких виконана дисертаційна робота: к.х.н. Чувашовим Ю.М., к.т.н. Яценко О.М., д.х.н. Дуднік О.В.

Отримання та проведення експериментальних досліджень розплавів, стекел та волокон проведено спільно з м.н.с. Кошеленко Н.І. Рентгенофазовий аналіз проведено спільно з к.т.н. Мамоною О. та к.х.н. Редько В.П.; ІЧ-спектроскопія спільно з Ткач Н.І.; скануюча електронна мікроскопія – в ТОВ «Наномедтехніка» спільно із Черюкановим С.Д. Дослідження вимірювання щільності потоку нейтронів виконано в Інституті проблем радіаційної безпеки спільно з к.т.н. Гуліком В.І.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на Міжнародній науково-технічній конференції „Проблеми енергозберігаючих технологій в АПК (Київ, ІСМ, 2006 р.); Міжнародній конференції HighMatTech, (Київ, 2007); II Міжнародній науково-практичній конференції «Теоретичні і експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства та машинобудування» (Луцьк, 2009); 30 Юбилейной международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 2010); Міжнародній конференції

«Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Кацивелі, 2012 р.); IV Міжнародній науково – практичній конференції «Теоретичні і експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства та машинобудування» (Луцьк, 2013); XII International Congress "Machines, Technologies, Materials'15" (Болгарія, Варна, 16-19.09.2015); VI Міжнародній науково-практичній конференції «Теоретичні і експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства та машинобудування» (Луцьк, 2017); Guizhou Basalt Industry Symposium (China, Guayan, 2018); 10th International Conference: Advanced Materials and Technologies (China, Ningbo-Ninghai, 2018); The First International Conference on Basalt Fibers and Composites (ICBFC-2019) (China, Nanjing & Hengshui, Nov 16-18, 2019).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано **33** наукові праці, з яких **16** статей у наукових фахових виданнях (**1** у науковому виданні інших держав, що входить до Європейського Союзу), **1** у вітчизняному виданні, яке входить до наукометричної бази даних Web of Science, **14** у вітчизняних виданнях, які входять до переліку наукових фахових видань МОН України), **6** публікацій за матеріалами доповідей на науково-технічних конференціях та отримано **11** патентів України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації, переліку умовних скорочень, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертації складає 286 сторінок, у тому числі 3 додатки на 11 сторінках. Обсяг основної частини дисертації становить 175 сторінок. Робота містить 102 рисунки (37 рисунків на окремих сторінках) і 52 таблиці (26 таблиць на окремих сторінках). Список використаних літературних джерел складається із 302 найменувань на 29 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання роботи, визначено методи досліджень, показано наукову новизну одержаних результатів та їх практичне значення, наведено відомості щодо апробації роботи та публікації за темою дисертації.

У **першому розділі** проведено аналіз сучасного стану і шляхи розвитку матеріалознавства в області розвитку базальтоволоконних матеріалів по теоретичним та експериментальним роботам, присвяченим питанням виробництва і вивчення структури і властивостей базальтових волокон. Розглянуто та узагальнено дані стосовно критеріїв придатності сировини із гірських порід, фізико-хімічні властивості алюмосилікатних розплавів з них, а також стекол та волокон, отриманих із таких розплавів.

Розглянуто вплив складу гірських порід та технологічних параметрів виробництва волокна на його структуру, фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики. Особливу увагу приділено волокнам, які мають покращені характеристики за рахунок введення модифікуючих добавок. У зв'язку з недостатністю таких даних щодо базальтових волокон приведені значення фізико-хімічних властивостей близьких по складу скляних та спеціальних мінеральних волокон.

Показано перспективність розробки волокон із заданими параметрами, а саме більш стійких в агресивних середовищах, а також для захисту від γ - випромінювання, що дає можливість їх застосування в широкому діапазоні композиційних матеріалів.

На підставі аналізу літературних даних сформульовані мета і основні завдання дослідження.

У **другому розділі** викладено методики досліджень, описано експериментальне устаткування та подано характеристики вихідних матеріалів.

Основними об'єктами досліджень обрано: гірські породи основного складу різних родовищ; розплави із гірських порід, де кінцева температура плавлення всіх мінералогічних складових не перевищує в однокомпонентному виді 1450 °С; розплави із гірських порід із штучним додаванням ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 ; скло із вищевказаних розплавів, отримане при різних температурах плавлення; алюмосилікатне, алюмоборосилікатне скло та волокна з вищевказаних стекол отримані методами однофільєрного витягування та роздуванням.

Розплави з гірських порід із штучним додаванням оксидів TiO_2 і ZrO_2 отримували у високотемпературних лабораторних печах при температурах 1600 °С та 1450-1500 °С.

Модифіковані стекла і волокна із гірських порід із добавками оксиду титану TiO_2 отримували на основі базальту (неперервні, грубі та штапельні волокна) та TiO_2 (ільменіт або рутильна модифікація) (Таблиця 1).

Таблиця 1 – Хімічний склад сировини

Склад шихти, % (мас.)		Вміст оксидних фаз, % (мас.)								
Базальт	TiO_2	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
100	-	49,93	2,5	12,63	4,77	9,94	5,45	9,49	2,35	0,85
97,5	2,5 (ільменіт)	48,68	3,75	12,31	4,65	10,88	5,31	9,25	2,29	0,83
96,25	3,75 (ільменіт)	48,06	4,38	12,16	4,59	11,34	5,25	9,13	2,26	0,82
95,0	5,0 (ільменіт)	47,43	5,01	12,00	4,53	11,81	5,18	9,02	2,23	0,81
95,0	5,0 (рутильна модифікація)	47,55	7,14	12,03	4,55	9,46	5,19	9,04	2,24	0,81

Модифіковані стекла і волокна із гірських порід із добавками ZrO_2 отримували на основі андезіто-базальту (неперервні, грубі та штапельні волокна) та ZrO_2 (хімічно чистий); базальту (супертонкі штапельні волокна) та цирконового концентрату (таблиця 2). Супертонкі штапельні волокна отримували в промисловій індукційній печі підприємства «Магма Індустрія» в м.Костопіль при температурах (2400-2600) °С.

Одержання шихти для стекол з добавками борного ангідриду (6 та 12 % (мас.)) проводили в два етапи: спочатку отримували стекла з андезіто-базальту, які потім подрібнювали до фракції з розміром частинок 1-2 мм і ретельно перемішували з подрібненим до розміру 2-4 мм борним ангідридом. Для отримання стекол розплави шихт «загартували» у воду.

Мінералогічний склад гірських порід визначався в прозорих шліфах на поляризаційному мікроскопі при збільшенні $\times 350$; хімічний склад визначався декількома методиками – класичним ваговим (по ГОСТ 2642.5-86), полум'яно-фотометричним, титрометричним та методом рентгеноспектрального аналізу на скануючому електронному мікроскопі „Камскан – 4 ДВ” (Англія) з приставкою енергетичного рентгеноспектрального аналізу „Лінк-860”.

Таблиця 2 – Хімічний склад сировини із добавками ZrO_2

Склад шихти, % (мас.)		Вміст оксидних фаз, % (мас.)									
Андезитобазальт	ZrO_2 (цирконію діоксид)	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
100,0	-	52,84	0,50	-	17,28	8,97	1,66	6,30	7,10	2,20	1,60
99,0	1,0	52,32	0,49	1,00	17,11	8,88	1,64	6,24	7,03	2,18	1,58
97,5	2,5	51,52	0,49	2,50	16,85	8,75	1,62	6,14	6,92	2,15	1,56
95,0	5,0	50,20	0,48	5,00	16,42	8,52	1,58	5,99	6,75	2,09	1,52
90,0	10,0	47,56	0,45	10,00	15,55	8,07	1,49	5,67	6,39	1,98	1,44
Базальт	ZrO_2 (цирконовий концентрат)										
100,0	-	49,93	2,5	-	12,63	4,77	9,94	5,45	9,49	2,35	0,85
90,0	10,0	48,14	2,28	6,50	11,55	4,30	8,95	4,91	8,54	2,12	0,77
80,0	20,0	46,34	2,06	13,00	10,46	3,83	7,95	4,36	7,59	1,88	0,68
70,0	30,0	44,55	1,84	19,50	9,38	3,37	6,96	3,82	6,64	1,65	0,60
60,0	40,0	42,76	1,62	26,00	8,30	2,90	5,96	3,27	5,69	1,41	0,51
50,0	50,0	40,97	1,40	32,50	7,22	2,43	4,97	2,73	4,75	1,18	0,43

Для розплавів: густина визначалась методом гідростатичного зважування платинової кульки; температурна залежність в'язкості визначена на ротаційному високотемпературному віскозиметрі; кристалізаційна здатність оцінювалась по температурі верхньої межі кристалізації – методом загартування; величину поверхневого натягу розплаву визначали з використанням методу найбільшого тиску у бульбашці; змочуваність досліджувалась шляхом прямих спостережень методом «лежачої» краплі на високотемпературному мікроскопі.

Температурно-часові умови волокнутворення визначались на лабораторному однофільєрному стенді (рис.1). Для роздування та виготовлення штапельних волокон проведено модернізацію універсального стенду і використано пристрій для роздування первинного волокна.

Міцність елементарних волокон при розтягу визначали на динамометрі вагового типу (ГОСТ 6943.5-71); густина волокон розраховувалась виходячи з результатів зважування фіксованих відрізків волокон за допомогою торсіонних ваг ВТ-30 та вимірювання діаметру волокон на мікроскопі МБІ-6; для ідентифікації новоутворень в системі використовувався деривотографічний аналіз за допомогою приладу фірми Дюпон 1090 з блоком диференціальної скануючої калориметрії DSC- 910, а також за допомогою деривотографа системи Ф.Паулік, Н.Паулік, П.Ердей; методом інфра-червоної структурної спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіювання (спектрофотометр Specord 75 J і UR-10 в спектральному інтервалі $4000...400\text{ см}^{-1}$), а також методом рентгено-фазового аналізу (метод порошку на дифрактометрі ДРОН-3 ($Cu_{K\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр, $I = 20\text{ mA}$, $U = 40\text{ kV}$, $W = 2^\circ$ в 1 в діапазоні від 5 до 68°) вивчались молекулярна та кристалічна будова; мікроморфологічні дослідження зразків і кількісний мікро-аналіз проводили на растровому електронному мікроскопі Tescan Mira 3 LMU (Tescan, Чехія) та енергодисперсійному спектрометрі Oxford Instruments X-Max 80mm^2 SDD (Oxford Instruments, Великобританія).

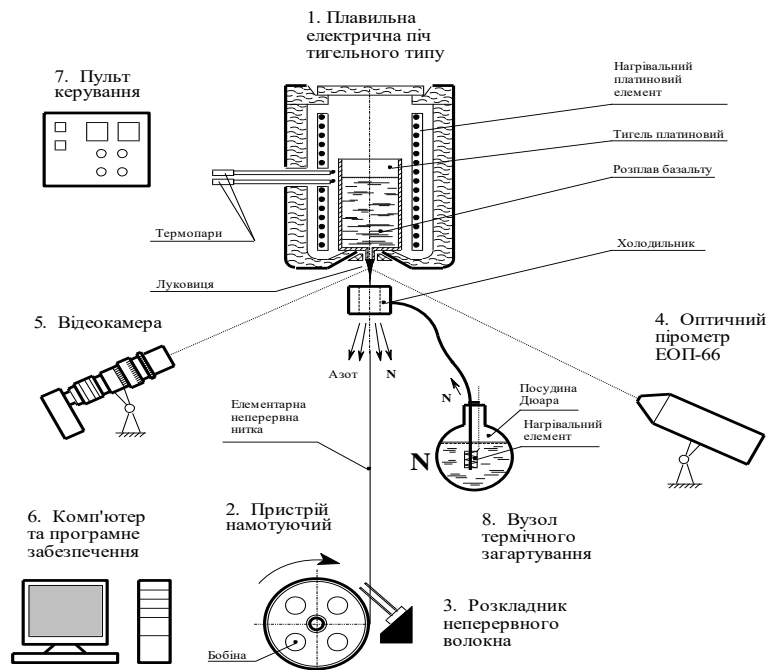


Рис. 1 – Технологічна схема універсального станда для виготовлення неперервного ВОЛОКНА

Метод електронної мікроскопії використаний для отримання рельєфної картини зображення структури породи, масивного скла, волокон та композитів. Дослідження однорідності (ступеня гомогенізації) отриманих стекл, наявності кристалічної фази при визначенні кристалізаційної здатності, а також вимір діаметра неперервних волокон проводили на оптичному мікроскопі зі збільшенням $\times 750 - \times 1000$.

З метою вивчення зміни поверхні волокон та іонного ресурсу об'єкту проводилася обробка волокон кислотами та лугами (HCl, NaOH) при кип'ятінні.

Капілярно-пориста структура визначалась методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на приладі ASAP 2000M, який являє собою високовакуумну мікробалансну техніку, якою керує комп'ютер.

Для вивчення розподілення основних елементів в стеклах проведені дослідження на рентгенівському мікроаналізаторі Superprobe-733 (Jeol, Японія). Швидкість прискорення 25 кВ.

Стійкість в агресивних середовищах визначали на основі втрат маси і залишковій міцності після кип'ятіння волокон із площею поверхні 5000 cm^2 в розчинах NaOH, HCl та штучному цементному середовищі.

Вимірювання щільності потоку нейтронів (ЩПН) проводилися радіометром-дозиметром МКС-01р з блоком детектування БДКН-03Р.

У **третьому розділі** визначено особливості впливу мінералогічного та хімічного складу гірських порід основного складу (відповідно базальтів та близьких до нього порід: андезитів, діабазів) і штучних силікатних систем на технологічні параметри отримання та властивості розплавів і волокон.

Встановлено, що волокна з гірських порід різних родовищ, одержані при одних і тих же умовах формування, незначно відрізняються за параметрами міцності та модуля пружності (таблиця 3). При збільшенні енергії зв'язку гірської породи також має місце

тенденція до зменшення модулю пружності волокон.

Таблиця 3 – Фізико-механічні характеристики порід та волокон

Найменування породи	Густина породи		Модуль пружності Юнга волокон		Міцність волокон на розрив	Енергія зв'язку
	експер.	розрах.	експер.	розрах.		
	ρ_p	ρ_{pr}	E	E_p	σ	E_{bind}
	$\times 10^3$ кг/м ³		ГПа		МПа	кДж/моль
Андезито-базальт I	2,64	3,07	81	80,6	1940	364
Андезито-базальт II	2,77	2,95	82	83,4	1860	351
Базальт I	2,84	3,31	84	78,5	2100	334
Базальт II	2,8	3,16	83	80,4	2240	326
Базальт III	2,64	3,15	78	83,1	2000	343
Діабаз-олівіновий I	2,93	3,23	88	81,2	1900	339
Діабаз II	3	3,33	93	76,4	1760	318
Діабаз порфіритовий III	2,8	3,08	82	78,8	1900	351
Амфіболіт	3,03	3,37	92	76,8	1920	334

Найбільш високим рівнем міцності (2000÷2240 МПа) відзначаються волокна, отримані з розплавів силікатних стекол із гірських порід базальтової групи з підвищеним вмістом у своєму складі (до 15 % (мас.)) оксидних сполук заліза та найменшим вмістом Al_2O_3 (13÷17 % (мас.)).

В таблиці 4 приведені порівняльні характеристики густини породи, розплавів та затверділих стекол. У випадку штучно синтезованої сировини дослідження показали наявність дисперсної кристалізації в об'ємі стекл отриманих як з швидко охолоджених розплавів так і при поступовому охолодженні. При цьому розмір кристалів (0,25 - 0,81) мкм і їх щільність залежали від часу варки, методу та швидкості охолодження.

Таблиця 4 – Характеристики густини породи, розплавів та затверділих стекол

Найменування породи	Густина, $\times 10^3$ кг/м ³						скла
	породи		розплавів, при t °C				
	експер.	розрах.	1450	1400	1350	1300	
	ρ_p	ρ_{pr}	ρ_p				ρ_c
Андезито-базальт I	2,64	3,07	2,510	2,515	2,520	2,525	2,70
Андезито-базальт II	2,77	2,95	2,520	2,526	2,530	2,535	2,74
Базальт I	2,84	3,31	2,614	2,618	2,623	2,629	2,90
Базальт II	2,8	3,16	2,608	2,416	2,621	2,626	2,71
Базальт III	2,64	3,15	2,541	2,547	2,554	2,561	2,75
Амфіболіт I	2,96	3,25	2,644	2,652	2,659	2,668	2,86

В більшості випадків густина охолодженого скла більше густини розплаву і залежить від умов його формування (температура, швидкість охолодження).

Зсувна в'язкість розплавів гірських порід зумовлює інтервал формування волокон і величину дефектності їх поверхні, котра, в свою чергу, безпосередньо пов'язана з міцністю. Досліджені характеристики в'язкості розплавів гірських порід в інтервалі температур 1450-1250 °C показали велику чутливість до зміни складу сировини. Абсолютні показники

в'язкості розплавів гірських порід в температурному діапазоні (1450-1300 °С) для досліджених різних видів розплавів гірських порід змінюється в досить широких межах: при температурі 1450 °С від 18 дПаc до 280 дПаc і при 1300 °С, відповідно, від 51 до 1290 дПаc (таблиця 5).

Таблиця 5 – Температурна залежність в'язкості розплавів з гірських порід та температура верхньої межі кристалізації

№	Найменування породи	В'язкість, η , дПаc, при t °С					Енергія активації вязкої течії, $\Delta E\eta$, кДж/моль	$t_{вмк}$ °С
		1450	1400	1350	1300	1250		
1	Андезито-базальт I	150	275	500	1000	2000	296	1230
2	Андезито-базальт II	155	220	490	945	1800	274	1240
3	Базальт I	35	50	78	135	268	211	1275
4	Базальт II	36	62	106	190	354	260	1275
5	Базальт III	83	142	235	416	750	252	1240
6	Діабаз I	40	70	140	280	480	266	1275
7	Діабаз II	25	42	74	140	272	269	1275
8	Діабаз III	280	435	775	1290	2000	210	1300
9	Амфіболіт	18	28	51	84	152	273	1270

Нижня межа інтервалу виробки неперервних волокон в значній мірі залежить від кристалізаційної здатності розплавів. Наявність в складі гірських порід оксидів заліза (до 14,3 % (мас.)) та оксидів магнію (до 8 % (мас.)) обумовлюють високу кристалізаційну здатність розплавів з них.

Результати досліджень крайового кута змочування платино-родієвої пластини силікатними розплавами різного складу при різних температурах представлені на рис. 2.

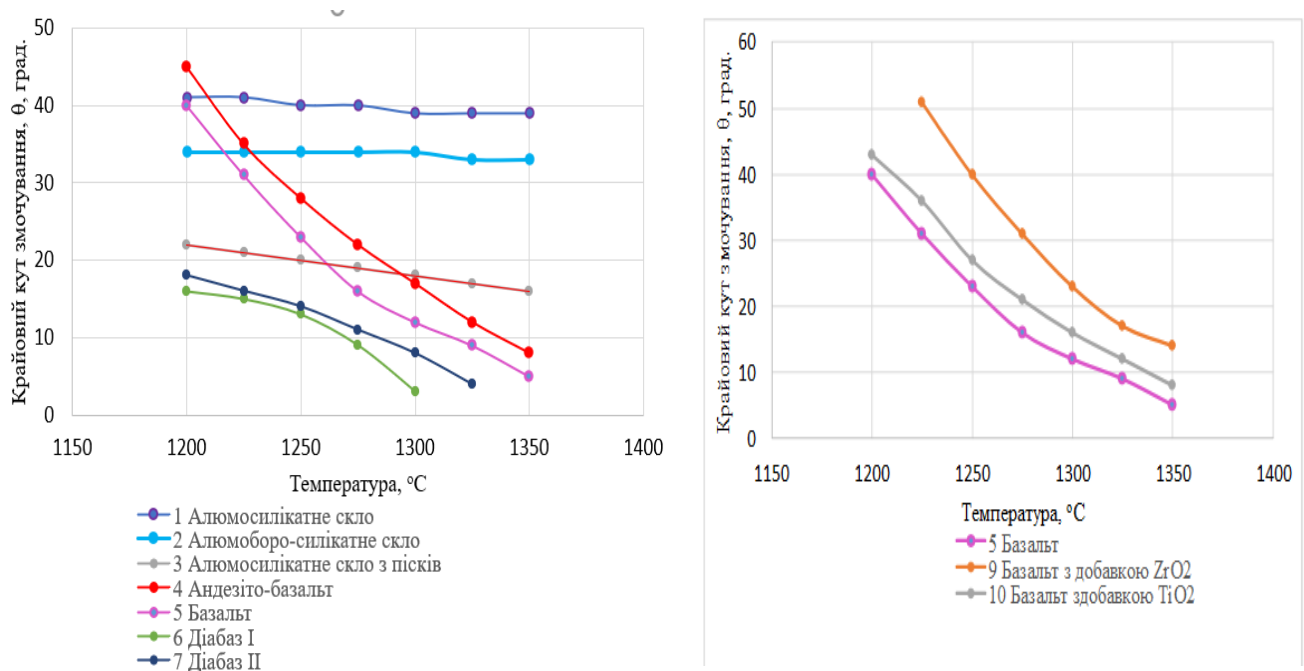


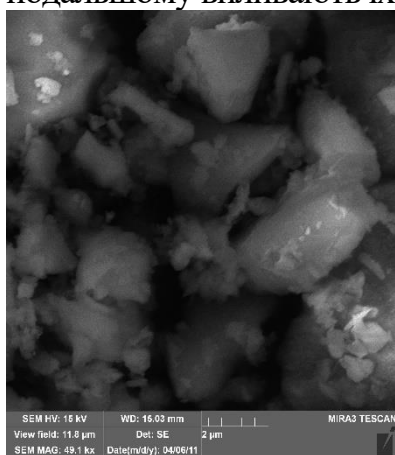
Рис. 2 – Температурні залежності крайового кута змочування платино-родієвої пластини силікатними розплавами різного складу

Як можна бачити з рисунку, розплави алюмосилікатних нейтральних стекел, у складі яких відсутні сполуки заліза, характеризуються практично стабільним високим значенням крайового кута змочування в температурному діапазоні існування рідкої фази (розплави № 1 та 2), тоді як наявність в складі розплаву вже близько 2,5 % оксидних фаз заліза (розплав № 3) суттєво зменшує крайовий кут змочування на всьому температурному інтервалі досліджень, та дещо збільшує залежність кута змочування від температури у порівнянні із розплавами 1 та 2.

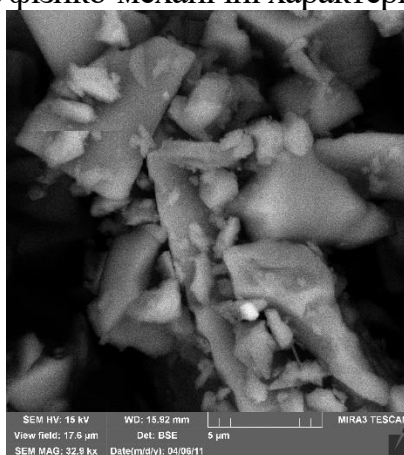
На відміну від розплавів алюмосилікатних стекел (№ 1–3), кут змочування для силікатних стекел із гірських порід базальтової групи, що характеризуються наявністю у своєму складі до 15 % (мас.) оксидних сполук заліза (розплави № 4, 5, 8÷10), характеризується вже суттєвою залежністю від температури і зменшується в 5÷6 раз при збільшенні температури від 1200 °С до 1350 °С. Суттєво менші значення крайових кутів змочування при всіх температурах відмічаються для діабазів (розплави № 6 та 7), які мають в своєму складі найменший вміст SiO_2 .

Введення в склад розплавів базальтів (5–10) % ZrO_2 (№ 8 та 9) не змінює відмічену тенденцію, однак загальний рівень значень кутів змочування на всьому температурному діапазоні досліджень для них суттєво вищий у порівнянні з аналогічними складами базальтових розплавів без оксиду цирконію (№ 4 та 5) на всьому температурному діапазоні досліджень. При цьому, як для вказаних вихідних розплавів базальтової групи, так і для розплавів з ZrO_2 , значення кутів змочування для розплавів на основі андезіто-базальту (№ 4 та 8) перевищують відповідні параметри для розплавів на основі базальту (№ 5 та 9). Введення оксиду титану в розплав базальту (№10) збільшує кут змочування при всіх температурах.

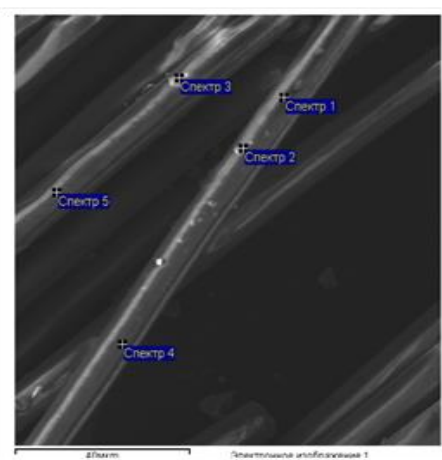
Результати випробувань показали, що гірські породи представляють собою неоднорідні середовища зі значними коливаннями мінералогічного та хімічного складу. В гірських породах з досліджених родовищ виявлено 33 мікроелементи. Вибірковий мікрозондовий аналіз вказує на відхилення в складі волокон, отриманих плавленням базальтів в електричній печі при температурі 1450 °С (рис. 3, таблиця 6). Такі відхилення у складі досліджуваних зразків зумовлюють появу поверхневих дефектів на волокнах та в подальшому впливають їх на фізико-механічні характеристики.



Базальт (порошок, фракція $\leq 1,8$ мм)



Подрібнене базальтове скло



Неперервне волокно

Рис. 3 – SEM базальту, скла, волокон

Таблиця 6 – Елементний склад неперервних волокон

Еле- мент	Базальтове неперервне волокно, ваг. %								
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5	Макс.	Мін.	Серед.	Станд. відх.
C	12.67	16.02	7.53	9.08	9.08	16.02	3.41	9.74	4.83
O	45.95	45.44	45.36	46.93	48.36	48.36	45.36	46.41	1.26
Na	1.46	1.32	1.41	1.54	1.74	1.74	1.32	1.49	0.16
Mg	1.95	1.84	2.15	2.22	2.59	2.59	1.84	2.15	0.29
Al	3.66	3.28	4.43	4.07	4.87	4.87	3.28	4.06	0.62
Si	12.16	11.00	16.77	13.74	16.39	16.77	11.00	14.01	2.54
K	0.25	0.21	0.65	0.21	0.29	0.65	0.21	0.32	0.19
Ca	2.01	1.74	6.72	2.57	2.38	6.72	1.74	3.09	2.06
Ti	0.41	0.41	1.38	0.56	0.45	1.38	0.41	0.64	0.42
Fe	19.48	18.75	13.60	19.09	19.53	19.53	13.60	18.09	2.53
Всього	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00			100.0	

Таким чином, природні гірські породи мають доволі неоднорідну будову, пов'язану з наявністю різного роду вкраплень. Базальтове скло включає деякі вкраплення різного ступеню удосконалення та скритокристалічні фази, очевидно пов'язані з процесами перекристалізації в переохолодженому розплаві породи. Відхилення у складі та поверхневі дефекти на волокнах в подальшому впливають їх на фізико-механічні характеристики.

Четвертий розділ роботи присвячено дослідженню по вивченню впливу добавок оксидів TiO_2 та ZrO_2 на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокноутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон.

Для модифікованих стекол на основі базальтів і 5 % (мас.) TiO_2 характерна неоднорідна структура, в структурі наявні кристалічні включення. У той же час при додаванні TiO_2 в кількості 3,75; 2,5 % (мас.) спостерігається більш однорідна структура стекол. Введення добавок оксиду титану призводить до збільшення температури верхньої межі кристалізації твмк розплавів; швидкості утворення кристалів та їх агрегатів, незначного зменшення абсолютних значень в'язкості (таблиця 2) та, як наслідок, звуження температурного інтервалу волокноутворення, що ускладнює процес і робить майже неможливим отримання неперервних волокон діаметром від 7 до 30 мкм. Визначення температури верхньої межі кристалізації твмк, вязкості розплавів та температурного інтервалу волокноутворення тв.у. наведені на рис.4-5.

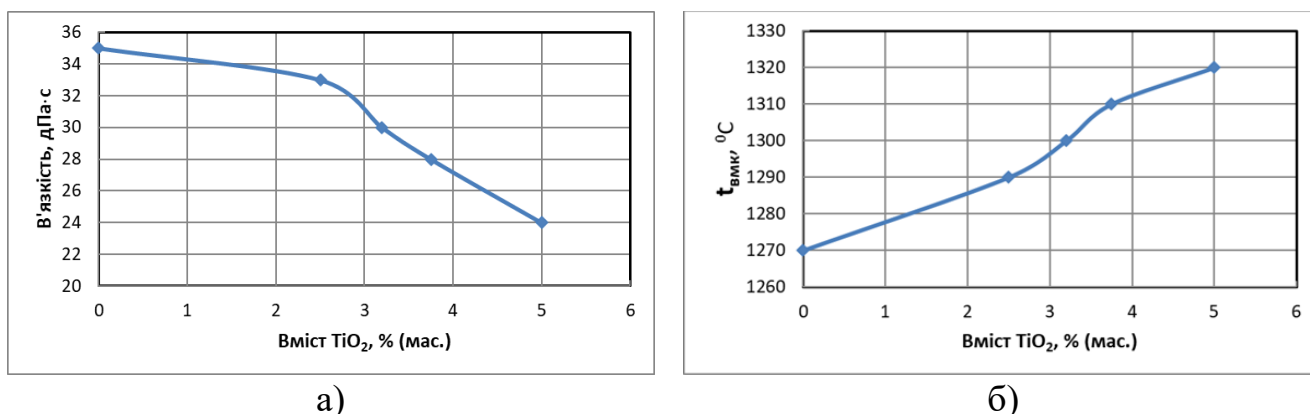


Рис. 4 – Залежність в'язкості при 1450 °С (а) та температури верхньої межі кристалізації твмк (б) від вмісту TiO₂ в розплаві базальту

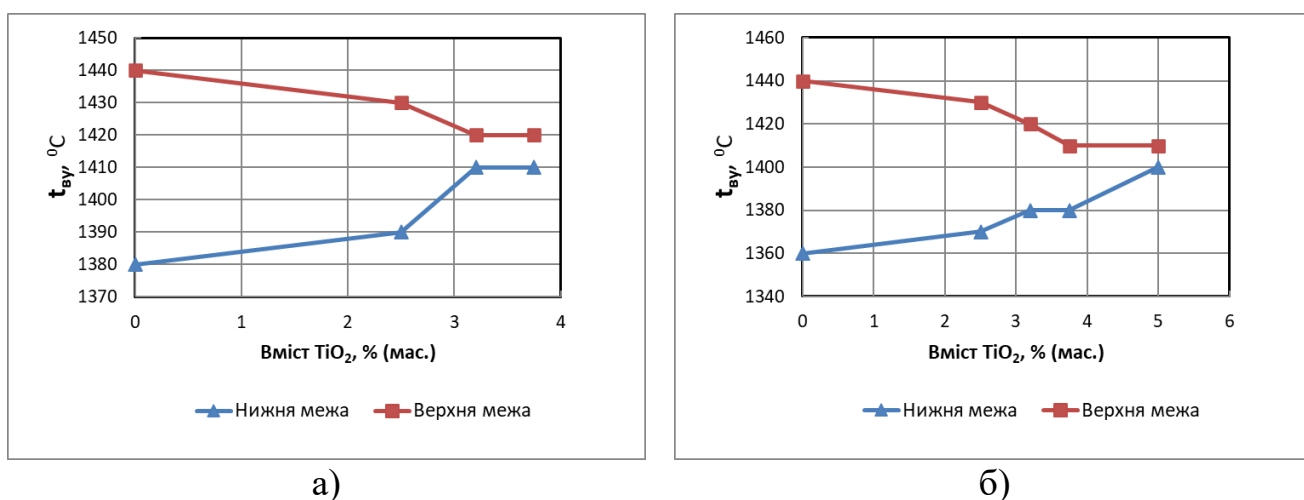


Рис. 5 – Температурна залежність верхньої і нижньої межі волокноутворення для неперервних волокон (а) та грубих волокон (б) від вмісту TiO₂ в розплаві базальту

Збільшення показників хімічної стійкості стекл та волокон завдяки вмісту TiO₂ зумовлює можливість розширення бази застосування волокон із силікатних в композиційних матеріалах різного призначення. Для вирішення цієї задачі можливе використання нових видів різноманітної за походженням сировини, в тому числі відходів збагачення гірничо-видобувної промисловості (н-д, апатит-ільменітових руд), що дозволить знизити собівартість готових виробів та й сприятиме покращенню екологічного стану.

На рис.6 представлені показники хімічної стійкості в штучному цементному середовищі після 3-х годин кип'ятіння для стекл різного складу.

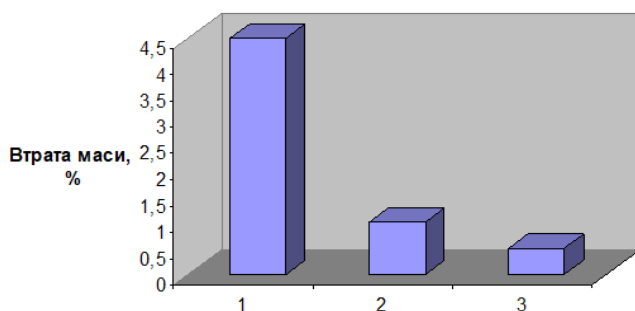


Рис. 6 – Втрата маси волокнами різних складів після 3-х годин кип'ятіння в штучному цементному середовищі:

1- скловолокно (Е- склад); 2 - базальтові волокна; 3- базальтові волокна з добавками TiO₂ (3,75 % (мас.))

Електронно-мікроскопічні знімки модифікованих стекел на основі андезито-базальту із додаванням оксиду цирконію вказують на нерівномірне розподілення ZrO_2 в базальтовому розплаві та стеклах (рис. 7). Результати дослідження структури стекел з різним вмістом оксиду цирконію показали, що застигле скло має достатньо однорідну дрібнокристалічну структуру, відносно високу густину $(2,89 - 3,0) \times 10^3$ кг/м³, незначну поруватість (0,99 - 1,8) %, високу твердість. Частинки із ZrO_2 розташовуються переважно у вигляді конгломератів, із збільшенням вмісту ZrO_2 в розплаві їх розміри збільшуються (рис. 7, (г)).

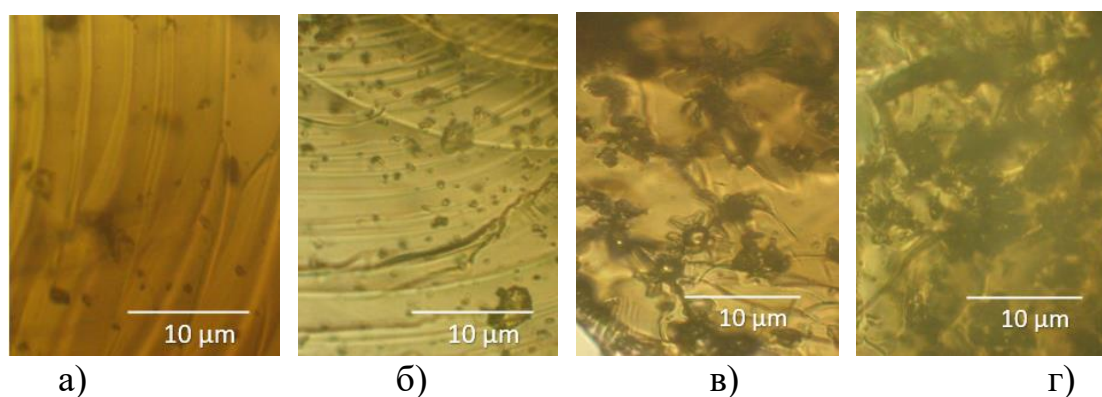


Рис. 7 – Мікроструктура стекел із додаванням ZrO_2 (% (мас.)): а) – андезито-базальт + 1 % оксиду цирконію; б) – андезито-базальт + 2,5 % оксиду цирконію; в) – андезито-базальт + 5 % оксиду цирконію; г) – андезито-базальт + 10 % оксиду цирконію;

Неоднорідність структури по січенню та вдовж мають волокна із гірських порід та силікатних систем, отриманих із розплавів стекел, що містять різного роду домішки (наприклад, із додаванням ZrO_2) при температурі 1450–1500 °С (рис. 8). Їх вміст у волокнах може досягати (0,3-5,0) % по масі скла.

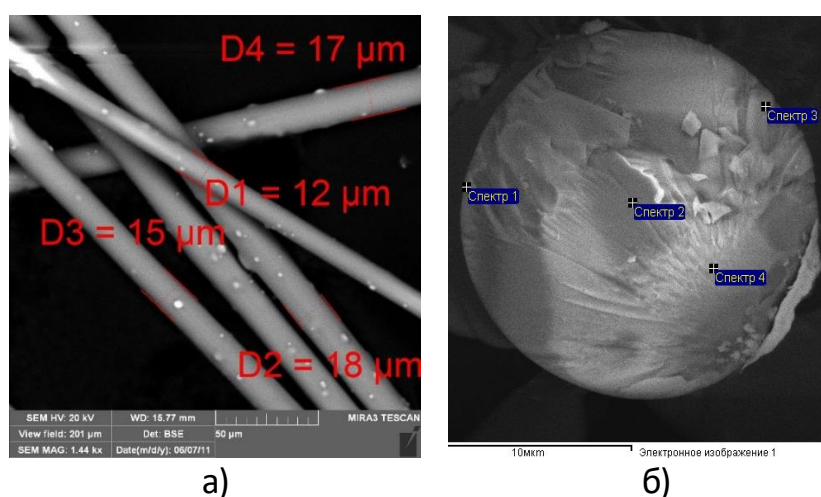


Рис. 8 – Мікрофотографії волокон із додаванням ZrO_2 : а) вдовж волокон; б) поперек волокон

Однією з основних властивостей склоутворюючого розплаву, що характеризує внутрішнє тертя, яке виникає при переміщенні одного шару розплаву відносно іншого є в'язкість, яка значною мірою визначає можливість формування скловолокон різними способами. Як видно з таблиці 7 при збільшенні вмісту оксиду цирконію в розплаві

андезито-базальту з 0 до 10 % (мас.) в'язкість розплаву при 1450 °С збільшується практично вп'ятеро. Введення добавок оксиду цирконію призводить також до суттєвого збільшення температури верхньої межі кристалізації $t_{ВМК}$ розплавів від 1240 до 1390 °С.

Збільшення температури верхньої межі кристалізації $t_{ВМК}$ розплавів та збільшення в'язкості призводить до звуження температурного інтервалу волокноутворення, що значно ускладнює процес отримання волокон.

Таблиця 7 – Тривалість витримки та властивості розплавів модифікованих ZrO_2

Склад шихти, % (мас.)		Час витримки розплаву при 1600 °С	$t_{ВМК}$, °С	В'язкість при 1450 °С, дПа·с	Температурний інтервал волокноутворення ($t_{В.у.}$) неперервних волокон, °С	
Андезито-базальт	ZrO_2 (цирконію діоксид)					Ширина $t_{В.у.}$, °С
100,0	-	6*	1240	190	1370-1450	(80)
99,0	1,0	10	1270	270	1400-1450	(50)
97,5	2,5	12	1310	420	1430-1460	(30)
95,0	5,0	15	1350	700	1470-1490	(20)
90,0	10,0	18	1390	1020	1490-1500	(10)

Примітка: * - витримка при температурі 1450 °С

Модифіковані волокна із розплаву базальту і оксиду цирконію отримували в промислових умовах («Магма Індустрія», м.Костопіль) при температурі витримки вище 2200 °С на індукційній печі роздувом повітря. Висока температура отримання розплаву дозволяє отримувати неперервний гомогенний струмінь із якого роздувають волокна.

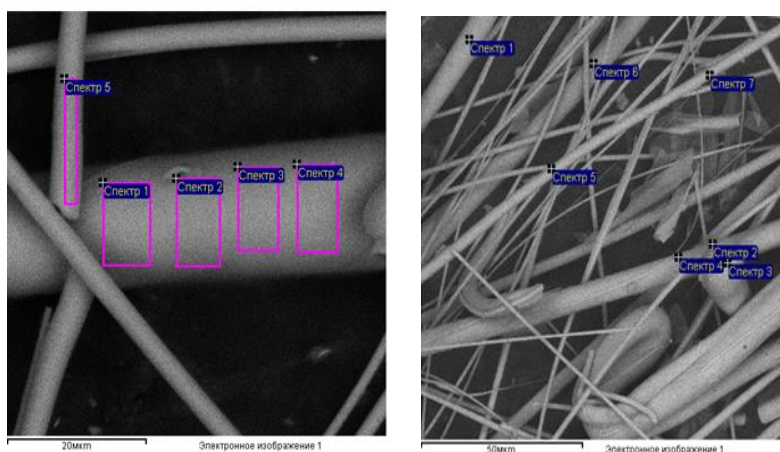


Рис. 9 – Структура штапельних волокон з розплаву базальту та цирконового концентрату (SEM)

Діаметр отриманих штапельних волокон лежить в межах (0,3-10,6) мкм. Поверхня волокон доволі гладка, без наявних дефектів, структура однорідна. Результати підтверджені аналізом мікроморфології зразків волокон (рис.9), отриманих із розплавів з різною кількістю оксиду цирконію у вихідній сировині кількісним мікроаналізом із використанням растрового електронного мікроскопа (таблиця 8-9).

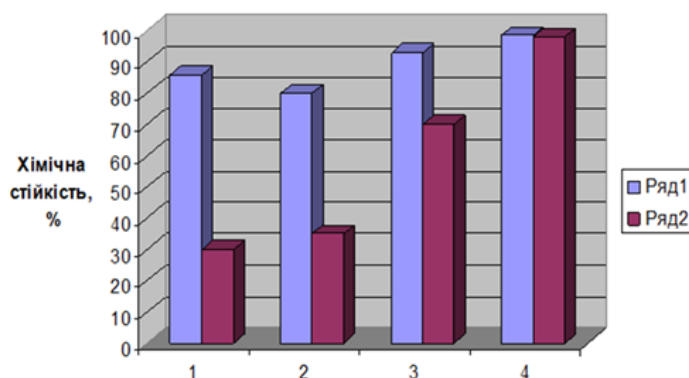
Таблиця 8 – Вибірковий мікрозондовий аналіз складу базальтових штапельних волокон (10 % (мас.) цирконового концентрату)

Спектр	Хімічні елементи											Всього
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Zr	
1	23.21	34.30	1.16	2.23	4.58	15.80	0.56	6.10	1.54	8.99	1.55	100.00
2	15.25	43.06	1.81	2.94	5.36	17.13	0.49	4.66	1.05	6.68	1.57	100.00
3	13.21	44.68	1.68	2.81	5.57	17.48	0.51	4.89	1.14	6.39	1.66	100.00
4	11.99	47.11	1.88	3.10	5.46	17.22	0.44	4.38	1.06	5.59	1.77	100.00
5	24.12	40.34	1.21	2.40	4.34	14.40	0.32	4.26	1.10	6.05	1.47	100.00
Середнє	17.55	41.90	1.55	2.70	5.06	16.41	0.46	4.86	1.18	6.74	1.60	100.00

Таблиця 9 – Вибірковий мікрозондовий аналіз складу базальтових штапельних волокон (30 % (мас.) цирконового концентрату)

Спектр	Хімічні елементи											Всього
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Zr	
1	7.55	38.69	1.67	2.17	4.39	18.88	0.50	4.85	1.48	6.85	12.95	100.00
2	36.13	28.95	0.62	1.00	2.34	9.99	-	4.36	1.68	9.53	5.39	100.00
3	7.00	41.12	1.77	2.34	5.04	20.27	-	4.35	0.95	3.92	13.25	100.00
4	5.62	45.51	1.62	2.55	4.56	18.06	0.37	3.85	0.80	4.49	12.56	100.00
5	53.10	36.43	-	-	2.35	8.12	-	-	-	-	-	100.00
6	6.06	43.27	1.68	2.43	4.80	18.49	0.46	3.58	1.12	5.11	12.99	100.00
7	52.17	29.70	0.54	1.01	1.60	6.40	-	1.99	-	2.71	3.89	100.00
Середнє	23.95	31.49	1.13	1.64	3.58	14.31	0.19	3.28	0.86	4.66	8.71	

Результати досліджень стійкості волокон в агресивних середовищах (2N NaOH; 2N HCl; 0,5N NaOH; H₂O) представлені на рис. 10. Результати досліджень стійкості волокон в штучному цементному середовищі представлені на рис. 11.



Ряд 1 - Волокна з модифікованих ZrO₂ (30 % (мас.)); Ряд 2 – Базальтові волокна;

Рис. 10 – Хімічна стійкість волокон в агресивних середовищах: 1 - 2N NaOH; 2 - 2NHCl; 3 - 0,5N NaOH; 4 - H₂O

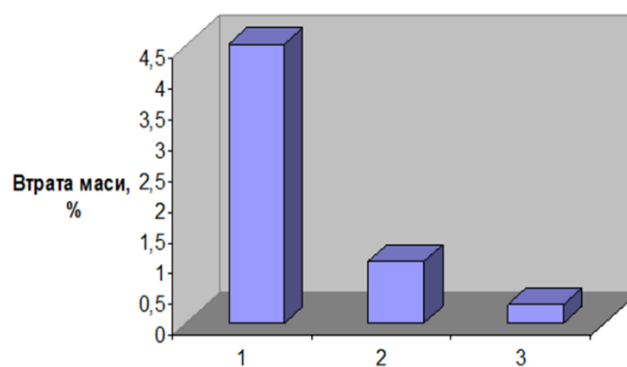


Рис. 11 – Втрата маси волокнами різних складів після 3-х годин кип'ятіння в штучному цементному середовищі:

1 – скловолокно (Е-склад);
2 – базальтове волокно;
3 – волокно із вмістом ZrO₂ (30 % (мас.))

Методами золь-гель технології та контактного евтектичного плавлення речовин із плівкоутворюючих розчинів (ПУР) синтезовано тонкі плівки оксидів цирконію (оксихлориду цирконію $ZrOCl_2$) на поверхні волокон із гірських порід. Розчини готували на основі дистильованої води, етилового спирту.

При нанесенні плівкоутворюючого покриття на підложку із базальтового волокна відбувається осадження аморфних частинок цирконій-золу шляхом електростатичного притягання комплексних катіонів цирконію до негативно зарядженої поверхні волокна. Нанесення захисних покриттів на базальтове волокно включає стадію нагріву та термообробки, що значно впливає на характеристики волокон.

Сушку та термообробку проводили східчасто з інтервалом 15-30 хв. Утворення плівок та проникнення двооксиду цирконію визначали за допомогою мікрозондового аналізу, зробленого на мікроскопі РЭММА–102–02, результати показані в таблиці 10.

Таблиця 10 – Результати мікрозондового аналізу синтезованих тонкоплівкових покриттів

№ зразка	Режими отримання	Зміна складу покриття (ZrO_2 , %)	
		На поверхні зразка (глибина 0,5 мкм)	На глибині 5 мкм
1	Вихідне волокно	0	0
2	Температура 200 °С	3,91	0
3	Температура 500 °С (на основі етилового спирту)	3,60	1,17
4	Температура 500 °С (на основі дистильованої води)	2,43	0,81
5	Температура 750 °С (на основі етилового спирту)	3,78	1,33
6	Температура 750 °С (на основі дистильованої води)	2,52	0,88
7	Промивка 5 % розчином Na_2CO_3 зразка №3	1,76	0,85
8	Промивка 5 % розчином Na_2CO_3 зразка №5	2,07	1,08

Мікрофотографії (рис. 8 (а)) свідчать про доволі рівномірне нанесення тонкоплівкового покриття на поверхню волокон та збереження його після перебування в агресивному середовищі (рис. 8 (б)).

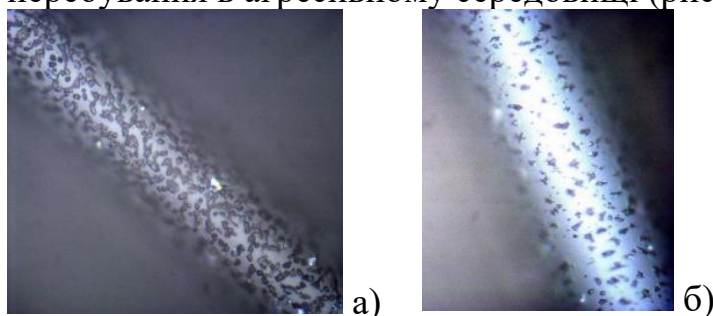


Рис. 8 – Зразки базальтових волокон із синтезованими тонкоплівковими покриттями на основі розчинів концентрату цирконію в етиловому спирті зразка 3 (а) та після перебування в агресивному середовищі (б)

Як витікає з табл. 10 концентрація ZrO_2 на поверхні зразка на глибині 0,5 мкм набагато вища ніж на глибині 5 мкм при всіх температурах обробки волокон з покриттями. Після промивки волокон 5 % розчином Na_2CO_3 покриття на поверхні волокон залишається. Термообробка волокна на повітрі при температурі 500 °С не призводить до суттєвих змін морфології. Нагрівання волокна на повітрі при більш високих температурах викликає незворотні зміни у волокні.

Отримані експериментальні дані дозволяють припустити, що умови термообробки при невисоких (~500 °С) температурах – оптимальні для нанесення оксидних покриттів на базальтові волокна.

Мікроскопічні дослідження волокон з гірських порід показують, що поверхня їх відносно гладка, але характеризуються наявністю різного роду дефектів (пори, нерозплавленні включення, субмікротріщини), які в подальшому впливають на їх фізико-механічні характеристики.

Обробка волокон кислотами збільшує їх питому поверхню і сорбційну ємність. Порівняння структурних кривих волокон після обробки кислотами вказує на максимальний розвиток несучільностей тонкої структури. Для базальтових волокон оброблених соляною кислотою характерна велика пористість і розвинена структура.

У п'ятому розділі роботи наведено результати дослідження впливу добавок оксиду В₂О₃ на фізико-хімічні характеристики алімосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокноутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон. Розплави андезито-базальту модифікували добавками В₂О₃ (% (мас.)): 6,0 (склад 1) та 12,0 (склад 2). В якості модифікатора використано борний ангідрид, В₂О₃ (безбарвна склоподібна речовина). Результати визначення в'язкості розплавів та дані по температурі верхньої межі кристалізації ($t_{\text{ВМК}}$) приведено в таблиці 12.

Таблиця 12 - Температурна залежність в'язкості і температура верхньої межі кристалізації ($t_{\text{ВМК}}$) розплавів

Порода, номер проби	Характеристики					
	В'язкість η , дПа • с, при t, °С					$t_{\text{ВМК}}$, °С
	1450	1400	1350	1300	1250	
Андезито-базальт	195	302	562	1047	1820	1240
Склад 1 (6 % (мас.) В ₂ О ₃)	150	260	455	860	1690	1240
Склад 2 (12 % (мас.) В ₂ О ₃)	78	127	220	400	820	1240

Дослідження показали, що $t_{\text{ВМК}}$ модифікованих складів, як і вихідного андезито-базальту, становить 1240 °С. Таким чином введення до 12 % (мас.) В₂О₃ не впливає на кристалізаційну здатність модифікованих розплавів андезито-базальту.

На рис. 13 представлена температурна залежність в'язкості розплавів.

З таблиці 12 і рис. 13 видно, що після введення добавок оксиду бору в'язкість модифікованих розплавів знижується. Особливо помітно вплив добавки 12 % (мас.) В₂О₃ – у цьому випадку абсолютні значення в'язкості, визначені для вихідного розплаву з андезито-базальту, знижуються більш ніж в два рази.

Результати досліджень по температурному інтервалу волокноутворення і визначенню діаметра отриманих волокон з вихідної гірської породи та модифікованих шихт приведено в таблиці 13.

При введенні оксиду бору в розплав андезито-базальту розширюється температурний інтервал вироблення волокон: на (30-40) °С для Складу 1 і на (50-60) °С для Складу 2 при збільшенні діаметру фільтри від 1,8 до 2,0 мм.

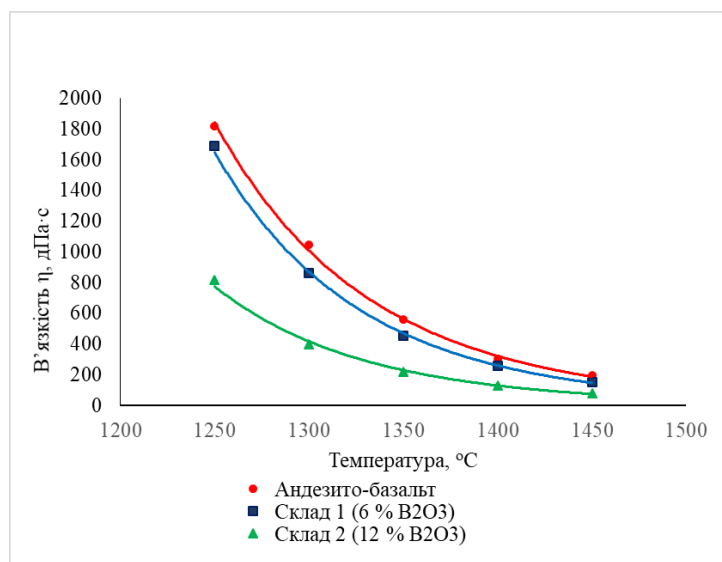


Рис. 13 – Температурна залежність в'язкості розплавів андезит-базальту модифікованих V_2O_3

В даний час в промислових умовах використовують фільтрні живильники з 200-400 фільтрними отворами. Визначене значне розширення т.в.в. модифікованих розплавів (таблиця 13) відкриває шляхи для використання фільтрних живильників зі збільшеною кількістю фільтрних отворів, що забезпечить вищу продуктивність за рахунок більшого дебету розплаву із одного живильника.

Міцність неперервних волокон і хімічна стійкість в лужному і кислотному середовищі представлені в таблиці 14.

Таблиця 13 - Температурний інтервал вироблення неперервних волокон

Порода, склад	т.в.в., °C	Діаметр волокна, мкм
діаметр фільтри – 1,8 мм		
Андезит-базальт	1390 - 1450	7,0-10,0
Склад 1 (6 % (мас.) V_2O_3)	1360-1450	
Склад 2 (12 % (мас.) V_2O_3)	1350-1450	
діаметр фільтри – 2,0 мм		
Андезит-базальт	1380-1450	8,0-11,0
Склад 1 (6 % (мас.) V_2O_3)	1330-1450	5,6-11,0
Склад 2 (12 % (мас.) V_2O_3)	1320-1450	6,5-12,0

Таблиця 14 - Фізико-хімічні характеристики одержаних волокон

Волокно	Характеристики					
	Діаметр, мкм	Середня міцність, МПа	2N NaOH		2N HCl	
			Стійкість, %	Втрата маси, мг	Стійкість, %	Втрата маси, мг
Андезит-базальт	11,3	1840	77,6	943,0	87,0	523,0
Склад 1 (6 % (мас.) V_2O_3)	10,6	1840	87,5	544,0	73,7	1060
Склад 2 (12 % (мас.) V_2O_3)	11,4	1850	80,0	780,0	62,0	1510,0

З таблиці 14 видно, що для волокон, отриманих з розплаву андезит-базальту, модифікованого 12 % (мас.) V_2O_3 , спостерігається незначне збільшення міцності (від 1840 МПа до 1850 МПа).

В порівнянні з вихідним волокном із андезитобазальту, лугостійкість модифікованих волокон збільшується для Складу 1 на 9 %, а для Складу 2 – на 2,4 %. При цьому значно знижується їх кислотостійкість – на 13 % і 25 % для Складів 1 і 2 відповідно.

Мікроструктура отриманих волокон модифікованих V_2O_3 , рівномірна, однорідна, гладка, мікротріщини і кристалічні включення відсутні. Як видно з таблиці 15, V_2O_3 гомогенно розподіляється в модифікованому волокні, а його кількість практично відповідає розрахованій - 5,9 % (мас.) для Складу 1 (6 % (мас.) V_2O_3) і 11,23 % (мас.) для Складу 2 (12 % (мас.) V_2O_3).

Таблиця 15 – Склад базальтових неперервних волокон з андезитобазальту та модифікованих V_2O_3

Порода, склад	Оксиди, %									Всього
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	FeO+ Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	V ₂ O ₃	
Андезитобазальт	52,23	16,70	4,33	9,03	11,80	2,77	1,86	1,29	-	100,00
Склад 1 (6 % (мас.) V_2O_3)	49,33	15,65	3,97	8,59	11,32	2,66	1,66	0,96	5,90	100,00
Склад 2 (12 % (мас.) V_2O_3)	42,56	13,56	3,38	11,11	11,99	2,23	1,92	2,04	11,23	100,00

Для експериментального визначення поглинання нейтронного випромінювання виготовлено зразки бетону, армованого базальтовою фіброю Складу 1 (6 % (мас.) V_2O_3) та Складу 2 (12 % (мас.) V_2O_3). Зразки – це монолітний бетон у формі куба зі сторонами 10 см. Виготовлено п'ять наборів зразків бетону (по 5 штук кожного) з різною концентрацією базальто-борної фібри (5 кг/м³; 20 кг/м³; та 30 кг/м³).

На рис. 14 представлена зміна нейтронного потоку в залежності від складу бетону. Збільшення кількості конкретних зразків бетону дозволило змоделювати збільшення товщини бетонної стінки від 10 см (1) до 50 см (5).

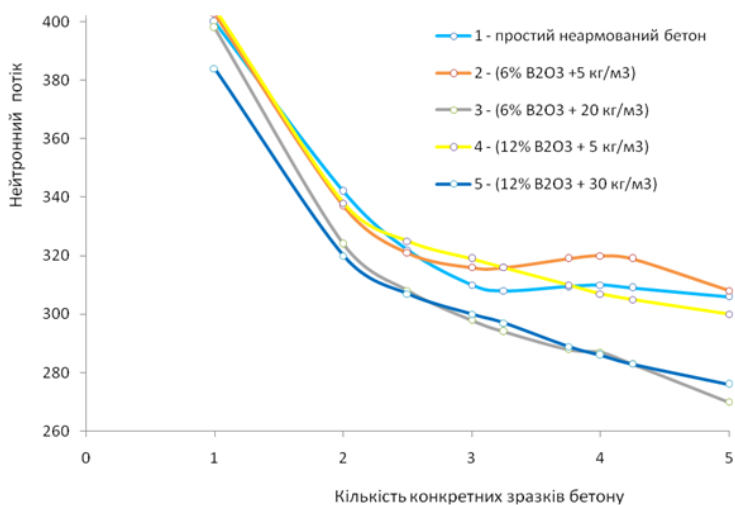


Рис.14 – Зміна нейтронного потоку в залежності від складу бетону

Видно, що додавання 5 кг/м³ базальт-борної фібри як Складу 1 (6 % (мас.) V_2O_3) так і Складу 2 (12 % (мас.) V_2O_3) суттєво не впливає на захисні властивості бетону від нейтронного випромінювання (результати знаходяться в межах похибки експерименту).

При збільшенні вмісту базальт-борної фібри обох складів (від 20 кг/м³ для складу 1 та до 30 кг/м³ для складу 2) спостерігається її вплив на захисні властивості бетону від нейтронного випромінювання.

Видно, що фібра Складу 2 (12 % (мас.) B_2O_3), вже для 10 см бетону зменшує потік нейтронів на 15 % (Складу 1 (6 % (мас.) B_2O_3) зменшує лише на 3 %). Для бетону товщиною 50 см різниця в дозуванні оксиду бору у модифікованій фібрі не помітна, обидва типи фібри в (2-3) рази зменшують потік нейтронів для цього випадку.

Таким чином, з метою підвищення захисних властивостей від нейтронного випромінювання композитного бетону фібру Складу 1 (6 % (мас.) B_2O_3) можна рекомендувати для великої товщини бетонів, а фібру Складу 2 (12 % (мас.) B_2O_3) – для малої товщини бетонів.

В шостому розділі представлено розробку технологічних засад та обладнання для виготовлення волокон з гірських порід. За результатами виконання роботи були розроблені ряд технічних рішень щодо нових складів матеріалів на основі гірських порід, способів виготовлення, пристроїв та установки для виробництва силікатних неорганічних неперервних волокон з сировини гірських порід типу базальтів.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена актуальна науково-технічна задача на основі результатів дослідження закономірностей впливу добавок оксидів титану, цирконію та бору на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокноутворення та структуру отриманих з них волокон задля підвищення рівня основних фізико-хімічних та функціональних властивостей останніх при експлуатації в умовах впливу агресивних зовнішніх факторів (лужного та кислого середовища, нейтронного випромінювання).

1. Встановлено, що розрахункові (теоретичні) значення густини вихідної породи для отримання стекол перевищують експериментально визначені значення густини відповідних складів скла, отриманого з цієї породи, а густина охолодженого скла більше густини розплаву і залежить від умов його формування (температура, швидкість охолодження). Відзначена величина різниці по густині обумовлена різною кількістю мікрокристалічної фази в однакових за хімічним складом матеріалах.

2. Волокна, отримані з розплавів гірських порід різних компонентних складів, відзначаються високою міцністю на розрив на рівні 1760÷2240 МПа. Найвищими значеннями міцності (2000÷2240 МПа) характеризуються волокна, отримані з розплавів силікатних стекол із гірських порід базальтової групи з підвищеним вмістом у своєму складі (до 15 % (мас.)) оксидних сполук заліза та найменшим вмістом Al_2O_3 (13÷17 %). Модифікування розплавів оксидами титану та цирконію зменшує міцність волокон, але підвищує їх температуростійкість.

3. За результатами дослідження залежності крайового кута змочування платино-родієвої пластини силікатними розплавами різного складу встановлено, що розплави алюмосилікатних нейтральних стекол, у складі яких відсутні сполуки заліза, характеризуються практично стабільним високим значенням крайового кута змочування (на рівні 35÷40 °) в температурному діапазоні існування рідкої фази, тоді як наявність в складі розплаву вже близько 2,5 % оксидних фаз заліза суттєво зменшує крайовий кут змочування на всьому температурному інтервалі досліджень, та дещо збільшує

залежність кута змочування від температури у порівнянні із розплавами, що не вміщують оксидів заліза.

4. Введення в склад розплавів гірських порід до (5–10) % оксиду цирконію або оксиду титану збільшує кут змочування відповідних розплавів у порівнянні з аналогічними складами базальтових розплавів без оксидів титану та цирконію на всьому температурному діапазоні досліджень.

5. Введення в склад базальтового розплаву оксиду титану призводить до збільшення температури верхньої межі кристалізації розплаву, зменшення його в'язкості та, як наслідок, звуження температурного інтервалу волокнутворення. Останній фактор ускладнює процес волокнутворення та практично унеможливорює отримання неперервних волокон діаметром від 7 до 30 мкм.

6. Показано, що добавки в склад розплаву андезито-базальту оксиду цирконію та збільшення його вмісту в розплаві з 0 до 10 % (мас.) призводить до збільшення в'язкості розплаву при 1450 °С практично вп'ятеро. Введення оксиду цирконію призводить також до суттєвого збільшення температури верхньої межі кристалізації розплавів $t_{\text{ВМК}}$ від 1240 до 1390 °С, при цьому температура нижньої межі отримання волокон збільшується з 1350 °С до 1490 °С.

7. Дослідження поверхні волокон отриманих в лабораторних умовах показало, що вони мають негладку та неоднорідну поверхню. При лабораторній технології отримання волокон концентрація ZrO_2 на поверхні вища, ніж в об'ємі. Одержання модифікованих розплавів базальту з цирконієвим концентратом в індукційній печі при температурі > 2200 °С дозволило отримувати неперервну струмину гомогенізованого розплаву скла. Структура штапельних волокон з розплавів базальту та концентрату цирконію (електронна мікроскопія) однорідна, поверхня волокон гладка.

8. Модифікування розплаву базальту оксидом титану або оксидом цирконію приводить до підвищення показників хімічної стійкості в агресивних середовищах отриманих з них волокон майже вдвічі у порівнянні з немодифікованим базальтом та більш ніж вп'ятеро у порівнянні зі скловолокном Е-складу.

9. Встановлено, що при нанесенні на поверхню волокон із гірських порід тонких плівок оксидів цирконію (оксихлориду цирконію ZrOCl_2), які відзначаються високою хімічною та термічною стабільністю в агресивних середовищах та мають високу механічну міцність, шляхом синтезу із плівкоутворюючих розчинів методами золь-гель технології та контактного евтектичного плавлення речовин, концентрація ZrO_2 на поверхні зразка на глибині 0,5 мкм набагато вища ніж на глибині 5 мкм при всіх температурах обробки волокон з покриттями. Отримані експериментальні дані показали, що умови термообробки при температурах 500 °С – оптимальні для нанесення оксидних захисних покриттів на базальтові, що запобігає або обмежує контакт волокна з агресивним середовищем матриці.

10. Модифікування розплаву андезито-базальту шляхом введення до 12 % (мас.) V_2O_5 не впливає на кристалізаційну здатність модифікованих розплавів, при цьому абсолютні значення в'язкості знижуються більш ніж в два рази у порівнянні з вихідним розплавом андезито-базальту та розширюється на 30÷60 °С температурний інтервал вироблення волокон.

11. Визначення складу базальтових неперервних волокон з андезито-базальту і модифікованих V_2O_3 , показало, що V_2O_3 гомогенно розподіляється в модифікованому волокні, а його кількість практично відповідає розрахованій – 5,9 % (мас.) при введенні 6 % (мас.) V_2O_3 і 11,23 % (мас.) при введенні 12 % (мас.) V_2O_3 .

12. Показано ефективність використання добавок базальтової фібри, отриманої з розплаву модифікованого оксидом бору, для підвищення захисних властивостей бетону від нейтронного випромінювання. Встановлено, що введення $20 \div 30$ кг/м³ базальто-борної фібри в склад бетону зменшує потік нейтронів від 15 % до 3-х раз (в залежності від загального вмісту фібри та товщини бетону). Для захисних споруд з великою товщиною бетонів рекомендовано фібру, що вміщує 6 % (мас.) V_2O_3 , а для малої товщини бетонів – фібру з 12 % (мас.) V_2O_3 .

ОСНОВНІ РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у закордонних виданнях:

1. **Diduk I.** The effect of chemical composition on properties of rock melts / I. Diduk, G.A. Bagliuk // Machines, Technologies, Materials. – 2/2016.- P.15-18. (*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень, написання статті*).

<https://stumejournals.com/journals/mtm/2016/2/15>

Статті у фахових виданнях:

2. **Дідук І.І.** Вплив хімічного складу та температури розплавів гірських порід на закономірності змочування ними платино-родієвої фільтрної пластини / І.І.Дідук, Г.А.Баглюк // Фізика і хімія твердого тіла. -Т.16, №2(2015).-С.398-402. (*Входить до наукометричної бази Web of Science*) (*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень, написання статті*). DOI:10.15330/pcss.16/2/398-402

3. **Дідук І.І.** Волокна з гірських порід базальтоподібного складу з тонкоплівковими покриттями на основі двооксидів цирконію / І.І.Дідук, О.М.Ященко, Ю.М.Чувашов // Наукові нотатки.- Луцьк: ЛНТУ.-2017.-№58.-С.125-131. (*Особистий внесок здобувача: одержання волокон, проведення досліджень по нанесенню тонкоплівкових покриттів, написання статті*). http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2017_58_20

4. Чувашов Ю.М. Отримання базальтових модифікованих V_2O_3 волокон для радіаційного захисту / Ю.М. Чувашов, І.І. Дідук, О.М. Ященко, В.І. Гулік, Н.І. Кошеленко // Наукові нотатки.- Луцьк: ЛНТУ.-2019.-№67.-С.156-167. (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів та волокон, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів та волокон, написання статті*). <https://elibrary.ru/item.asp?id=41581447>

5. **Дідук І. І.** Дослідження структури поверхні волокон із гірських порід основного складу типу базальтів та силікатних систем / І. І. Дідук, Ю.М. Чувашов, О.М. Ященко, Г.Ф. Горбачев, С.Д. Черюканов, М.А. Скорик // Современные проблемы физического материаловедения: под. ред. акад. В.В.Скорохода.- 2012.-С.180-185. (*Особистий внесок здобувача: одержання волокон, проведення досліджень волокон, написання статті*). <http://dSPACE.nbuv.gov.ua/handle/123456789/114506>

6. **Дідук І.І.** Вплив добавок ZrO_2 на структуру та властивості розплавів гірських порід / І.І.Дідук, Г.А.Баглюк, Ю.М.Чувашов, О.М.Ященко // Наукові нотатки.- Луцьк: ЛНТУ.-2015.-№50.-С.60-64. (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів та*

волокон, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів та волокон, написання статті).

7. Чувашов Ю.М. Скло та волокна на основі базальтоподібної сировини та ільменіту / Ю.М. Чувашов, **І.І. Дідук**, О.М. Яценко, Г.Ф. Горбачов // Наукові нотатки.- Луцьк: ЛДТУ.-2011.- №2.-Випуск 32.- С.469-473. (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів, стекол та волокон, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів, стекол та волокон, написання статті*).

8. Чувашов Ю.М. Фізико-хімічні, структурні та технологічні властивості розплавів, стекол та волокон на основі гірських порід і відходів металургійних виробництв. Частина 1. Синтез модифікованих мінеральних волокон та їх структура / Ю.М. Чувашов, В.М. Клевцов, О.М. Яценко, **І.І. Дідук**, Н.І. Кошеленко // Современные проблемы физического материаловедения: под. ред. акад. В.В.Скорохода.- 2010.-С.30-34. (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів, стекол та волокон, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів, стекол та волокон, участь у написанні статті*).

9. **Дідук І.І.** Фізико-хімічні, структурні та технологічні властивості розплавів, стекол та волокон на основі гірських порід і відходів металургійних виробництв. Частина 2. Дослідження властивостей та структури модифікованих мінеральних волокон / **І.І. Дідук**, Ю.М. Чувашов, О.М. Яценко, Г.Ф. Горбачов, Г.С. Грицак // Современные проблемы физического материаловедения: под. ред. акад. В.В.Скорохода.- 2011.- С 35-38. (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів, стекол та волокон, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів, стекол та волокон, написання статті*).

10. **Дідук І.І.** Стекла та волокна на основі гірських порід / **І.І. Дідук**, Ю.М. Чувашов, О.М. Яценко, Н.І. Кошеленко // Будівельні матеріали та виробн.- 2018, № 3-4.- С.54-56. (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів, стекол та волокон, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів, стекол та волокон, написання статті*).

11. Чувашов Ю.М., Яценко О.М., Трофімова Т.П., **Дідук І.І.**, Рибалка Є.О., Кошеленко Н.І., Божко В.І. Про деякі властивості розплавів та стекол основних магматичних гірських порід базальтоподібного складу / Наукові нотатки.- Луцьк: ЛДТУ.- 2009.- №2.-Випуск 24. - С.342-346 (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів та стекол, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів та стекол, участь у написанні статті*).

12. Горбачов Г.Ф., Яценко О.М., **Дідук І.І.**, Клевцов В.М., Божко В.І. Стекла на основі пісків та нерудних мінералів / Современные проблемы физического материаловедения: под. ред. акад. В.В.Скорохода.- 2010.-С.17-23. (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів та стекол, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів та стекол, участь у написанні статті*).

13. Чувашов Ю.М., Горбачов Г.Ф., Яценко О.М., **Дідук І.І.**, Трофімова Т.П., Кошеленко Н.І. Дослідження фізико-хімічних і технологічних характеристик розплавів стекол на основі пісків та нерудних мінералів / Современные проблемы физического материаловедения: под. ред. акад. В.В.Скорохода.- 2010.-С. 24-29. (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів та стекол, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів та стекол, участь у написанні статті*).

14. **Дідук І.І.** Вплив мінералогічного і хімічного складу гірських порід на властивості волокон / Дідук І.І., Чувашов Ю.М., Яценко О.М., Савчук П.П. // Наукові нотатки.-Луцьк: ЛДТУ.-2008.- №2.-Випуск 22. С.99-110 (*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень по визначенню властивостей волокон, написання статті*).

15. **Дідук І.І.** Дослідження впливу середовища на процеси плавлення гірських порід базальтоподібного складу та змочування ними платини / Дідук І.І., Чувашов Ю.М., Яценко О.М., Кошеленко Н.І., Божко В.І., Горбачов Г.Ф., Клевцов В.М., Рибалка Є.О., Смірнов Ю.Й. // Современные проблемы физического материаловедения: под. ред. акад. В.В.Скорохода.- 2008. - С.111-117 (*Особистий внесок здобувача: участь у проведенні досліджень, написання статті*). <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/28635>

16. **Дідук І.І.** Дослідження впливу оксидів заліза в складі гірських порід та технологічні параметри отримання розплавів та характеристики волокон / Дідук І.І., Чувашов Ю.М., Яценко О.М., Горбачов Г.Ф., Клевцов В.М. // Наукові нотатки - Луцьк: ЛДТУ.-2007.- №2.-Випуск 20.- С.47-50. (*Особистий внесок здобувача: участь у проведенні досліджень, написання статті*).

Матеріали наукових конференцій:

17. Chuvashov Yu. Physico-chemical properties of basalt-boron melts and fibers and radiation properties of basalt fibers concrete / Yu. Chuvashov, V. Gulik, **I. Diduk**, O. Yashchenko // The first International Conference on Basalt Fibers and Composites (ICBFC-2019) Nov. 16-18 2019, Nanjing & Hengshui, China. (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів та волокон, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів та волокон, написання статті*).

18. **Diduk I.** Investigation of modified basalt fibers / I. Diduk, Yu.Chuvashov, O.Yashchenko. // From Idea to Market - 10th International Conference: Advanced Materials and Technologies.- Ninghai, Ningbo.- 23-26.10.2018 (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів та волокон, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів та волокон, написання статті*).

19. Чувашов Ю.Н. Материалы на основе волокон из горных пород для экстремальных условий эксплуатации / Ю.Н. Чувашов, О.М. Яценко, В.И. Божко, **И.И. Дидук**, Т.П.Трофимова, Е.С. Кузьменко // Тезисы докладов седьмой международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях:исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» 24–28 сентября 2012 г.-Казивели.- С.330. (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів та волокон, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів, волокон та матеріалів на основі волокон, участь у написанні статті*).

20. Чувашов Ю.М. Вплив якісного та кількісного складу шихти та технологічних параметрів отримання стекол на властивості та структуру базальтових стекол / Ю.М. Чувашов, **І.І. Дідук**, О.М. Яценко, Г.Ф. Горбачов // Композиционные материалы в промышленности: Материалы 31 международной научно-практической конференции, 6 – 10 июня 2011 г., г. Ялта.- С. 90-93 (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів та волокон, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів та волокон, написання статті*).

21. **Дідук І.І.** Про вплив оксидів заліза на характеристики волокон з гірських порід базальтоподібного складу / І.І. Дідук, Ю.М. Чувашов, Г.Ф. Горбачов // Композиционные

матеріали в промисленості: Матеріали 30 Юбилейной международной конференции, 7 – 11 июня 2010 г., г. Ялта.- С.181-183 (*Особистий внесок здобувача: одержання розплавів та волокон, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів та волокон, написання статті*).

22. Чувашов Ю.Н. Разработка основных критериев пригодности исходного сырья для производства минерального – базальтового волокна / Ю.Н. Чувашов, В.В. Брик, **И.И. Дидук** // Тезисы докладов, Международная конференция «HighMatTech», г. Киев.- 2007.-С.369.

Патенти на винаходи та корисні моделі:

23. Патент № 121923 Україна С03В 37/00; С03С 13/02; С03С 13/06 Чувашов Ю.М., Ященко О.М., **Дідук І.І.**, Гулик В.І., Тимчишин С.В., Медведєв Т.О. Радіаційно-захисний волокнистий наповнювач. – Заявл. 20.09.2018; Опубл. 10.08.2020 р. Бюл. № 15.

24. Патент № 133036 Україна МПК С03В37/00, С03С13/00, С04В14/00 Радіаційно-захисний волокнистий наповнювач / Чувашов Ю.М., Ященко О.М., **Дідук І.І.**, Гулик В.І., Тимчишин С.В., Медведєв Т.О. Заявл. 20.09.2018; Опубл. 25.03.2019.- Бюл. № 6.

25. Патент № 142701 Україна С03В 37/02 Цзян Хоувень, Чувашов Ю.М., Пан Лічун, Чжан Вей, Ященко О.М., **Дідук І.І.**, Медведєв Т.О. та ін. Склад для отримання неорганічного волокна з розплавів гірських порід. – Заявл. 05.12.2019. Опубл. 25.06.2020 р. Бюл. № 12.

26. Патент № 131803 Україна МПК С03С13/00, С03С13/06 Сировина для одержання неперервних алюмосилікатних волокон / Чувашов Ю.М., Ященко О.М., **Дідук І.І.**, Кошеленко Н.І., Краснікова К.С. Заявл. 12.09.2018; Опубл. 25.01.2019.- Бюл. № 2.

27. Патент № 64858 Україна МПК С03С13/00 Скло для скловолокна / Чувашов Ю.М., Ященко О.М., Божко В.І., Горбачов Г.Ф., **Дідук І.І.** Заявл. 29.03.2011; Опубл. 25.11.2011.- Бюл. № 22.

28. Патент № 27278 Україна МПК С03В 5/00 Скловарна електропіч / Гаврилук М.С., Чувашов Ю.М., Іваницький С.Г., Кошеленко Н.І., Тутаков О.В., Горбачов Г.Ф., **Дідук І.І.** Заявл. 08.06.2007; Опубл. 25.10.2007.- Бюл.№ 17.

29. Патент №20367 Україна МПК С03В 37/09 Фідер скловарної печі / Гаврилук М.С., Горбачов Г.Ф., Чувашов Ю.М., Тутаков О.В., **Дідук І.І.** Заявл. 02.08.2006; Опубл. 15.01.2007 р. -Бюл. № 1.

30. Патент №42157 Україна МПК С03В 5/00 Пристрій для виготовлення мінеральних неперервних волокон із гірських порід / Чувашов Ю.М., Гаврилук М.С., Тутаков О.В., Горбачов Г.Ф., Мягков В.О., **Дідук І.І.**, Горбачова Л.О., Криловський М.М. Заявл. 26.01.2009; Опубл. 25.06.2009 р.- Бюл. № 12.

31. Патент №31003 Україна МПК С03В 37/00 Пристрій виготовлення силікатного розплаву / Чувашов Ю.М., Гаврилук М.С., Ященко О.М., Грицак Г.С., **Дідук І.І.** Заявл. 15.10.2007; Опубл. 25.03.2008.-Бюл.№6.

32. Патент №29160 України МПК С03В 37/00 Пристрій для виготовлення штапельного волокна із гірських порід / Чувашов Ю.М., Гаврилук М.С., Ященко О.М., Горбачова Л.О., Кошеленко Н.І., **Дідук І.І.** Заявл. 04.07.2007; Опубл. 10.01.2008 р.- Бюл. № 1.

33. Патент №32208 Україна МПК С03В 37/00 Спосіб виготовлення штапельних волокон із гірських порід / Чувашов Ю.М., Тутаков О.В., Гаврилук М.С., Ященко О.М., **Дідук І.І.** Заявл. 18.12.2007; Опубл. 12.05.2008.-Бюл.№9.

АНОТАЦІЯ

Дідук І.І. Вплив модифікування оксидами титану, цирконію та бору розплавів гірських порід на їх технологічні характеристики та властивості отриманих волокон. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.02.01 "Матеріалознавство". - Інститут проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича НАН України, Київ, 2020.

Дисертація присвячена рішення актуальної науково-технічної задачі в області матеріалознавства базальтоволоконистих матеріалів, яка полягає у виявленні впливу добавок оксидів титану, цирконію та бору на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокноутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон, що надалі дозволить науково-обґрунтовано створювати нові композиційні матеріали зі заздалегідь заданими фізико-механічними та фізико-хімічними характеристиками і структурою. Застосування нових волокон для виробництва матеріалів та композитів дозволить зменшити ризики, пов'язані з руйнуваннями стратегічних об'єктів та споруд (доріг, мостів, дамб, контейнерів, сховищ хімічних та радіоактивних відходів, фільтрувальних матеріалів та ін.).

Практичне значення матеріалів дисертації підтверджено актом впровадження та патентами України на винахід та корисні моделі.

Ключові слова: базальт, ільменіт, оксид титану, оксид цирконію, оксид бору, базальтові волокна, модифікування, хімічна стійкість, лугостійкість, в'язкість, кристалізаційна здатність, змочування.

АННОТАЦИЯ

Дидук И.И. Влияние модифицирования оксидами титана, циркония и бора расплавов горных пород на их технологические характеристики и свойства полученных волокон.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук (доктора философии) по специальности 05.02.01 "Материаловедение". - Институт проблем материаловедения им.И.Н.Францевича НАН Украины, Киев, 2020.

Диссертация посвящена решению актуальной научно-технической задачи в области материаловедения базальтоволоконистых материалов, которая заключается в выявлении влияния добавок оксидов титана, циркония и бора на физико-химические характеристики алюмосиликатных расплавов из горных пород, процессы волокнообразования, структуру и физико-химические свойства волокон, что в дальнейшем позволит научно-обоснованно создавать новые композиционные материалы с заранее заданными физико-механическими и физико-химическими характеристиками и структурой. Применение новых волокон для производства материалов и композитов позволит уменьшить риски, связанные с разрушениями стратегических объектов и сооружений (дорог, мостов, дамб, контейнеров, хранилищ химических и радиоактивных отходов, фильтровальных материалов и др.).

Рассмотрено влияние состава горных пород и технологических параметров производства волокон на их структуру, физико-химические и эксплуатационные характеристики. Особое внимание уделено волокнам, которые имеют улучшенные

характеристики за счет введения модифицирующих добавок.

Показана перспективность разработки волокон с заданными параметрами, а именно более устойчивыми в агрессивных средах, а также для защиты от γ -излучения, что позволяет их применение в широком диапазоне композиционных материалов.

Для стекол и волокон, на основе горных пород модифицированных оксидами титана и циркония характерна неоднородная структура, в структуре имеются кристаллические включения. Введение добавок оксида титана и оксида циркония приводит к увеличению температуры верхней границы кристаллизации расплавов и, как следствие, сужению температурного интервала волокнообразования. Увеличение показателей химической стойкости модифицированных волокон предопределяет возможность расширения базы применения волокон в композиционных материалах различного назначения.

Введение в состав расплавов горных пород до 5-10 % (мас.) оксидов титана или циркония увеличивает угол смачивания соответствующих расплавов по сравнению с аналогичными составами базальтовых расплавов без оксидов титана и циркония на всем температурном диапазоне исследований.

В результате исследования защитных свойств от нейтронного излучения композитного бетона с разным количеством базальт-борной фибры показано, что для защитных сооружений с большой толщиной бетонов рекомендуется фибру, содержащую 6 % (масс.) B_2O_3 , а для малой толщины бетонов - фибру с 12 % (масс.) B_2O_3 .

Практическое значение материалов диссертации подтверждено актом внедрения и патентами Украины на изобретение и полезные модели.

Ключевые слова: базальт, ильменит, оксид титана, оксид циркония, оксид бора, базальтовые волокна, модифицирование, химическая стойкость, щелочестойкость, вязкость, кристаллизационная способность, смачивание.

ABSTRACT

Diduk I.I. The effect of titanium, zirconium and boron oxide modification of rock melts on their technological characteristics and properties of the obtained fibers.

Candidate's degree of technical sciences (Ph.D.) in the specialty 05.02.01 "Materials". - Institute of Materials Science named after I.N.Frantsevich NAS of Ukraine, Kiev, 2020.

The dissertation is devoted to solving the urgent scientific and technical problem in the field of materials science of basalt fiber materials, which consists in identifying the effect of additives of titanium, zirconium and boron oxides on the physicochemical characteristics of aluminosilicate melts from rocks, fiber formation processes, the structure and physicochemical properties of fibers, which further it will allow scientifically sound creation of new composite materials with predetermined physicomachanical and physicochemical characteristics and Keturah. The use of new fibers for the production of materials and composites will reduce the risks associated with the destruction of strategic facilities and structures (roads, bridges, dams, containers, storage of chemical and radioactive waste, filter materials, etc.).

The practical value of the dissertation materials is confirmed by the act of implementation and patents of Ukraine for a utility model.

Key words: basalt, ilmenite, titanium oxide, zirconium oxide, boron oxide, basalt fibers, modification, chemical resistance, alkali resistance, viscosity, crystallization ability, wetting.