

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

*Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису*

ДІДУК ІРИНА ІВАНІВНА

УДК 666.189.21; 666.9

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**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)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ (Дідук І.І.)

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Баглюк Геннадій Анатолійович, д.т.н., старший науковий співробітник

Київ – 2020

## 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 базальтоволокнистих 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.).

У **вступі** наводиться обґрунтування актуальності обраної теми дисертаційної роботи, сформульовано мету й основні завдання дослідження, об'єкт, предмет дослідження, зазначена наукова новизна та визначена практична цінність отриманих результатів, показано особистий внесок автора та відомості про апробацію результатів дослідження, зазначена кількість публікацій, в яких відображено результати роботи.

У **першому розділі** проведено аналіз сучасного стану і шляхи розвитку матеріалознавства в області розвитку базальтоволокнистих матеріалів по теоретичним та експериментальним роботам, присвяченим питанням виробництва і вивчення структури і властивостей базальтових волокон. Розглянуті та узагальнені 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 стійкими в агресивних середовищах, а також для захисту від  $\gamma$ -випромінювання, що дає можливість їх застосування в широкому діапазоні композиційних матеріалів.

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 них, а також основні склоутворюючі оксиди:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$  (для порівняння результатів); волокна на основі вищевказаних масивних стекол, отримані методами однофільєрного витягування та роздуванням.

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.

На відміну від штучних силікатних систем для масового виробництва скляних волокон, сировина гірських порід залізовмісна та малолужна. Так як гірські породи –

продукти твердіння природних силікатних систем з утворенням мінералів, одержання технологічного розплаву відбувається при температурах від початку розм'якшення (1050-1070 °С) до інтенсивного процесу плавлення при температур приблизно 1450-1550 °С в залежності від кількісного та якісного складу породоутворюючих мінералів.

Зсувна в'язкість розплавів гірських порід зумовлює інтервал формування волокон і величину дефектності їх поверхні, котра, в свою чергу, безпосередньо пов'язана з міцністю. Зсувна в'язкість розплавів гірських порід в температурному діапазоні (1450-1300 °С) для досліджених різних видів розплавів гірських порід змінюється при температурі 1450 °С в межах від 18 дПа·с до 280 дПа·с і при 1300 °С, відповідно, від 51 до 1290 дПа·с.

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. В більшості випадків густина охолодженого скла більше густини розплаву і залежить від умов його формування (температура, швидкість охолодження). Досліджені характеристики в'язкості розплавів гірських порід в інтервалі температур 1450-1250 °С показали велику чутливість до зміни складу сировини. Вибірковий мікрозондовий аналіз вказує на відхилення в складі волокон, що зумовлюють появу поверхневих дефектів на волокнах та в подальшому впливають на їх 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  $t_{ВМК}$  розплавів; швидкості утворення кристалів та їх агрегатів, незначного зменшення



абсолютних значень в'язкості та, як наслідок, звуження температурного інтервалу волокноутворення. Збільшення показників хімічної стійкості стекол та волокон завдяки вмісту  $TiO_2$  зумовлює можливість розширення бази застосування волокон в композиційних матеріалах різного призначення.

Введення оксиду цирконію в розплави гірських порід при високих температурах (1450-1500) °C збільшують їх в'язкість та здатність до кристалізації. Особливо це помітно при добавках  $ZrO_2$  до 10 % і більше в розплави андезито-базальту. При збільшенні вмісту  $ZrO_2$ , температурний інтервал виробки волокон зменшується, при цьому температура нижньої межі отримання волокон збільшується з 1350 °C до 1490 °C.

Введення в склад розплавів гірських порід до 5–10 % 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.

Дослідження поверхні волокон отриманих в лабораторних умовах показало, що вони мають негладку та неоднорідну поверхню, на відміну від волокон, отриманих при індукційній плавці. При лабораторній технології отримання волокон концентрація  $ZrO_2$  на поверхні вища, ніж в об'ємі.

Результати досліджень перебування волокон із розплавів гірських порід модифікованих оксидом цирконію в агресивних середовищах (2N NaOH, 2N HCl, 0,5N NaOH,  $H_2O$ ) вказують на високу хімічну стійкість волокон, структура волокон майже не змінилася.

Синтезовано тонкі плівки оксидів цирконію (оксихлориду цирконію  $ZrOCl_2$ ) на поверхні волокон із гірських порід методами золь-гель технології та контактного евтектичного плавлення речовин із плівкоутворюючих розчинів (ПУР). Визначено, що 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 невисоких (500 °C) температурах – оптимальні для нанесення оксидних захисних покриттів на базальтові

волокна, що запобігає або обмежує контакт волокна з агресивним середовищем матриці.

У п'ятому розділі роботи наведено результати дослідження впливу добавок оксиду  $B_2O_3$  на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокнуутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон. За результатами досліджень розплавів і волокон з андезитом-базальту, модифікованого оксидом бору визначено, що порівняно з вихідним розплавом андезито-базальту, при збільшенні вмісту  $B_2O_3$  від 6 до 12 % (мас.) абсолютні значення в'язкості розплавів знижуються більш ніж в два рази та розширюється температурний інтервал вироблення модифікованих волокон. Визначення складу базальтових неперервних волокон з андезито-базальту і модифікованих  $B_2O_3$ , показало, що  $B_2O_3$  гомогенно розподіляється в модифікованому волокні, а його кількість практично відповідає розрахованій - 5,9 % (мас.) при введенні 6 % (мас.)  $B_2O_3$  і 11,23 % (мас.) для складу 2 (12 % (мас.)  $B_2O_3$ ). Встановлено збільшення лугостійкості модифікованих волокон (до 9 % при введенні 6 % (мас.)  $B_2O_3$  і до 2,4 % при введенні 12 % (мас.)  $B_2O_3$ ) та зниження їх кислотостійкості (до 13 та 25 % відповідно) у порівнянні з вихідним розплавом андезито-базальту.

В результаті дослідження захисних властивостей від нейтронного випромінювання композитного бетону з різною кількістю базальт-борної фібри показано, що потік нейтронів крізь 100 мм композитного бетону, що вміщує фібру з 12 % (мас.)  $B_2O_3$ , зменшується на 15 %, а при вмісті 6 % (мас.)  $B_2O_3$  – лише на 3 %. При збільшенні товщини бетону до 500 мм обидва типи фібри сприяють зменшенню потоку нейтронів в 2-3 рази. Для захисних споруд з великою товщиною бетонів рекомендовано фібру, що вміщує 6 % (мас.)  $B_2O_3$ , а для малої товщини бетонів - фібру з 12 % (мас.)  $B_2O_3$ . Отримані результати по вивченню впливу добавок  $B_2O_3$  буде використано при удосконаленні промислової технології та обладнання виробництва базальтових неперервних волокон.

В шостому розділі представлено розробку технологічних засад та обладнання для виготовлення волокон з гірських порід.

Проведені дослідження вказують на можливість розширення сировинної бази для отримання базальтових волокон з підвищеними характеристиками та на перспективність застосування вказаних волокон та композицій на їх основі в різних галузях господарства (будівельній, хімічній, нафтопереробній, суднобудівній, аграрній та ін.).

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

## 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". - I.M.Frantsevich Institute of Materials Science 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 physicomechanical 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 introduction provides a rationale for the relevance of the chosen topic of the dissertation, the goal and main objectives of the study, the object, subject of the study are formulated, the scientific novelty and certain practical value of the results

are shown, the author's personal contribution and information on testing the research results are shown, the number of publications reflecting results of work.

An analysis of the current state and development paths of materials science in the field of the development of basalt fiber materials based on theoretical and experimental studies on the production and study of the structure and properties of basalt fibers is carried out in the **first section**. The data on the suitability criteria for raw materials from rocks, the physicochemical properties of aluminosilicate melts from them, as well as glasses and fibers obtained from such melts, are reviewed and generalized.

The influence of rock composition and technological parameters of fiber production on its structure, physicochemical and operational characteristics is considered. Particular attention is paid to fibers that have improved characteristics due to the introduction of corrective (modifying) additives. Due to the insufficiency of such data on basalt fibers, the physicochemical properties of glass and special mineral fibers of similar composition are given.

The prospects of developing fibers with specified parameters, namely, more stable in aggressive environments, as well as for protection against  $\gamma$  radiation, which will allow their use in a wide range of composite materials, is shown.

The **second section** outlines research methods, describes experimental equipment, and presents the characteristics of the starting materials.

The main objects of research were: rocks of the main composition of various deposits; rock melts, where the final melting temperature of all mineralogical components does not exceed 1450 °C in a single-component form; rock melts with artificial addition of  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ ; glass from the above melts obtained at different melting points; aluminosilicate, aluminoborosilicate glass and fibers thereof, as well as the main glass-forming oxides:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$  (to compare the results); fibers based on the aforementioned massive glasses obtained by the methods of single-draw drawing and blowing.

The **third section** defines the features of the influence of mineralogical and chemical composition of rocks of the basic composition (respectively basalts and

similar rocks: andesite, diabase) and artificial silicate systems on the technological parameters of production and properties of melts and fibers.

Unlike artificial silicate systems for the mass production of glass fibers, the raw materials of rocks are iron-containing and low-alkaline. Since rocks are products of solidification of natural silicate systems with the formation of minerals, the production of technological melt occurs at temperatures from the beginning of softening (1050-1070 °C) to an intense melting process at temperatures of about 1450-1550 °C, depending on the quantitative and qualitative composition of rock-forming minerals.

The viscosity of the rock melts determines the fiber formation interval and the amount of defect in their surface, which in turn is directly related to strength. The viscosity of rock melts in the temperature range (1450-1300 °C) for the various types of rock melts studied varies at a temperature of 1450 °C in the range from 18 dPa·s to 280 dPa·s. And at 1300 °C, respectively, from 51 to 1290 dPa·s.

The addition of titanium or zirconium oxides to the composition of rock melts up to (5-10) % increases the contact angle of the melts in comparison with similar compositions of basalt melts without titanium and zirconium oxides over the entire temperature range of studies.

The test results showed that the rocks are inhomogeneous media with significant variations in mineralogical and chemical composition. In the rocks, 33 microelements have been identified from the investigated fields. In most cases, the density of the cooled glass is greater than the density of the melt and depends on the conditions of its formation (temperature, cooling rate). Studies of the viscosity of rock melts in the temperature range 1450-1250 °C showed greater sensitivity to changes in the composition of raw materials. Selective microprobe analysis indicates the deviations in the composition of the fibers, which cause the appearance of surface defects on the fibers and further affect their physical and mechanical characteristics.

The **fourth section** of the paper is devoted to the study of the effect of additives of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> oxides on the physicochemical characteristics of

aluminosilicate melts from rocks, fiber formation processes, fiber structure and physicochemical properties.

The modified glasses based on basalts and 5 wt.%  $\text{TiO}_2$  are characterized by an inhomogeneous structure, and there are crystalline inclusions in the structure. At the same time, adding  $\text{TiO}_2$  in an amount of 3.75; 2.5 wt. % a more uniform glass structure is observed. The introduction of titanium oxide additives leads to an increase in the temperature of the upper crystallization boundary of melts; the rate of formation of crystals and their aggregates, a slight decrease in the absolute values of viscosity and, as a consequence, a narrowing of the temperature range of fiber formation. An increase in the chemical stability indices of glasses and fibers due to the  $\text{TiO}_2$  content determines the possibility of expanding the base for the use of fibers in composite materials for various purposes. To solve this problem, it is possible to use new types of raw materials of various origins, including waste from the mining industry (for example, apatite-ilmenite ores), which will reduce the cost of finished products and will help to improve the environmental status.

The introduction of zirconium oxide into rock melts at high temperatures (1450-1500) °C increases their viscosity and crystallization ability. This is especially noticeable when  $\text{ZrO}_2$  is added to 10 % or more in andesite-basalt melts. With an increase in the  $\text{ZrO}_2$  content, the temperature range of fiber production decreases, while the temperature of the lower boundary of fiber production increases from 1350 °C to 1490 °C.

A study of the surface of fibers obtained in laboratory conditions showed that they have a nonsmooth and inhomogeneous surface, in contrast to fibers obtained by induction melting. In laboratory technology for producing fibers, the concentration of  $\text{ZrO}_2$  on the surface is higher than in volume.

The results of studies of the stay of fibers from rock melts modified with zirconium oxide in aggressive environments (2N NaOH, 2N HCl, 0.5N NaOH,  $\text{H}_2\text{O}$ ) indicate a high chemical resistance of the fibers, the fiber structure is almost unchanged.

Thin films of zirconium oxides (zirconium oxychloride  $ZrOCl_2$ ) were synthesized on the surface of rock fibers using sol-gel technology and contact eutectic melting of substances from film-forming solutions. It was determined that the concentration of  $ZrO_2$  on the sample surface at a depth of  $0.5\ \mu m$  is much higher than at a depth of  $5\ \mu m$  at all processing temperatures of coated fibers. The obtained experimental data showed that the heat treatment conditions at low ( $500\ ^\circ C$ ) temperatures are optimal for applying oxide protective coatings on basalt fibers, preventing or limiting the fiber contact with the aggressive medium of the matrix.

The **fifth section** of the paper presents the results of a study of the influence of  $B_2O_3$  oxide additives on the physicochemical characteristics of aluminosilicate melts from rocks, fiber formation processes, structure and physicochemical properties of fibers. According to the results of studies of melts and fibers from andesite-basalt modified with boron oxide, it was determined that, compared to the initial andesite-basalt melt, with an increase in the content of  $B_2O_3$  from 6 to 12 wt.%, The absolute values of the viscosity of the melts decrease by more than two times and the temperature interval production of modified fibers. The determination of the composition of continuous basalt fibers from andesite-basalt and modified  $B_2O_3$  showed that  $B_2O_3$  is homogeneously distributed in the modified fiber, and its amount practically corresponds to the calculated one - 5.9 wt.% With the introduction of 6 wt.%  $B_2O_3$  and 11.23 wt.% for 12 wt.%  $B_2O_3$ . An increase in the alkali resistance of the modified fibers (up to 9% with the introduction of 6 wt.%  $B_2O_3$  and up to 2.4% with the addition of 12 wt.%  $B_2O_3$ ) and a decrease in their acid resistance (up to 13 and 25%, respectively) are established in comparison with the initial melt of andesite-basalt.

As a result of the study of the protective properties against neutron radiation of composite concrete with different amounts of basalt-boron fiber, it was shown that the neutron flux through 100 mm of composite concrete containing fiber from 12 wt.%  $B_2O_3$  decreases by 15%, and when it contains 6 wt.%  $B_2O_3$  - by 3%. With an increase in the thickness of concrete to 500 mm, both types of fibers contribute to a decrease in the neutron flux by 2–3 times. For protective structures with a large

thickness of concrete, a fiber containing 6 wt.%  $B_2O_3$  is recommended, and for a small thickness of concrete a fiber of 12 wt.%  $B_2O_3$  is recommended. The results obtained by studying the effect of  $B_2O_3$  additives will be used to improve industrial technology and equipment for the production of continuous basalt fibers.

The **sixth** section presents the development of technological foundations and equipment for the manufacture of fibers from rocks.

The conducted studies indicate the possibility of expanding the raw material base for obtaining basalt fibers and the prospects of using these fibers and compositions based on them in various sectors of the economy (construction, chemical, oil refining, shipbuilding, agricultural, etc.).

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

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Наукові праці, у яких опубліковані основні наукові результати 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](https://doi.org/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.Яценко, 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](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. Яценко, 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. Яценко, 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.Яценко // 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*).

[http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn\\_2015\\_50\\_13](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2015_50_13)

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*). [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn\\_2011\\_32\\_84](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2011_32_84)

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*).

<http://ndibmv.kiev.ua/budivelni-materiali-ta-virobi-n3-4-za-2018/>

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

фізического матеріалознавства: під 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).*

***Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації***

***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 - 10<sup>th</sup> 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).*  
[http://www.materials.kiev.ua/conferences/PMT2018/BOA%20China%202018%20Ninghai\\_inal.pdf](http://www.materials.kiev.ua/conferences/PMT2018/BOA%20China%202018%20Ninghai_inal.pdf)

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.- Кацивели.- 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 материалы в промышленности: Материалы 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.

***Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації***

***Патенти на винаходи та корисні моделі:***

23. Патент № 121923 Україна С03В 37/00; С03С 13/02; С03С 13/06 Чувашов Ю.М., Яценко 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., Яценко 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, Яценко 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., Яценко 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., Яценко 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., Яценко 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., Яценко 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., Яценко О.М., **Дідук І.І.** Заявл. 18.12.2007; Опубл. 12.05.2008.-Бюл.№9.

## ЗМІСТ

СПИСОК ПРИЙНЯТИХ СКОРОЧЕНЬ .....	22
ВСТУП .....	23
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ДОСЛІДЖЕНЬ В ГАЛУЗІ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА БАЗАЛЬТОВИХ (АЛЮМОСИЛІКАТНИХ) РОЗПЛАВІВ ІЗ ГІРЬКИХ ПОРІД, ВОЛОКОН ТА МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ .....	31
1.1 Особливості хімічного і мінералогічного складів та будова гірських порід, що використовуються для виробництва базальтових волокон .....	32
1.1.1 Магматичні гірські породи для отримання розплавів та волокон .....	33
1.1.2 Особливості будови силікатів .....	35
1.1.3 Критерії оцінки придатності гірських порід як однокомпонентної сировини для виробництва різного виду волокон. .	36
1.2 Штучні силікатні системи для отримання стекол та волокон. ....	38
1.2.1 Фізико-хімічні властивості стекол та скляних волокон .....	41
1.2.2 Вплив $ZrO_2$ на властивості стекол та волокон .....	45
1.2.3 Вплив $TiO_2$ на властивості стекол та волокон .....	55
1.2.4 Вплив $B_2O_3$ на властивості стекол та волокон .....	61
1.2.5 Характеристики різних видів неорганічних волокон та технологічні особливості їх отримання .....	63
1.3 Висновки до розділу та постановка завдань дослідження .....	70
РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ, ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОЛОКОН .....	75
2.1 Обґрунтування вибору об'єктів досліджень .....	75
2.2. Характеристика вихідних матеріалів .....	77
2.3 Методи одержання розплавів, стекол та волокон з гірських порід. .	83

2.4	Методи досліджень .....	85
2.4.1	Стенд дослідження волокноутворення та виготовлення волокна	95
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ СКЛАДУ ГІРСЬКОЇ ПОРОДИ ТА		
ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ОТРИМАННЯ РОЗПЛАВІВ І		
СТЕКОЛ НА ПРОЦЕСИ ВОЛОКНОУТВОРЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА		
СТРУКТУРУ ВОЛОКОН .....		
3.1	Мінералогічний склад гірських порід .....	100
3.2	Вплив хімічного складу гірських порід на властивості розплавів і	
	структуру волокон .....	106
3.3	Дослідження впливу модифікаторів на процеси взаємодії твердого	
	тіла із розплавами стекол .....	123
3.4	Мікроморфологія та кількісний мікроаналіз зразків сировини	
	гірських порід, отриманих стекол та волокон .....	135
3.5	Висновки до розділу	145
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ РОЗПЛАВІВ $TiO_2$ ТА $ZrO_2$ НА		
ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ ТА ОТРИМАНИХ З НИХ ВОЛОКОН .....		
4.1	Модифікування розплавів оксидом титану .....	147
4.2	Модифікування розплавів оксидом цирконію .....	159
4.3	Базальтові волокна із тонкоплівковими покриттями на основі $ZrO_2$	174
4.4	Структура поверхні модифікованих базальтових волокон із	
	гірських порід. ....	182
4.5	Висновки до розділу .....	198
РОЗДІЛ 5 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ТА		
ВОЛОКОН МОДИФІКОВАНИХ $B_2O_3$ ДЛЯ РАДІАЦІЙНОГО ЗАХИСТУ		
5.1	Модифікування розплавів оксидом бору. ....	201
5.2	Експериментальні дослідження захисних властивостей від	
	нейтронного випромінювання композитного бетону при різних	
	дозуваннях базальт-борної фібри .....	213



5.3 Висновки до розділу .....	223
РОЗДІЛ 6 Розробка технологічних засад та обладнання для виготовлення волокон з гірських порід .....	225
6.1 Сировина для одержання неперервних алюмосилікатних волокон	225
6.2 Скловарна електропіч .....	225
6.3 Фідер скловарної печі .....	229
6.4 Пристрій для виготовлення мінеральних неперервних волокон із гірських порід .....	231
6.5 Пристрій виготовлення силікатного розплаву .....	232
6.6 Пристрій для виготовлення штапельного волокна із гірських порід	234
6.7 Спосіб виготовлення штапельних волокон із гірських порід .....	237
6.8 Дослідно-промислова апробація та впровадження результатів досліджень .....	239
ВИСНОВКИ .....	243
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	246
Додаток А Результати дослідження складу базальтових неперервних волокон .....	276
Додаток Б Практичне застосування результатів досліджень (Акт впровадження) .....	279
Додаток В Список опублікованих праць за темою дисертації. ....	280

## СПИСОК ПРИЙНЯТИХ СКОРОЧЕНЬ

ТКЛР	- тепловий коефіцієнт лінійного розширення
$t_{\text{ВМК}}$	- температура верхньої межі кристалізації
РФА	- рентгенофазовий аналіз
ДТА	- диференційно-термічний аналіз
SEM	- скануюча електронна мікроскопія
$t_{\text{В.у.}}$	- температурний інтервал волокноутворення
БНВ	- базальтові неперервні волокна
$t_{\text{п.пл.}}$	- температура початку плавлення
$t_{\text{з.пл.}}$	- температура закінчення плавлення
ЩПН	- щільність потоку нейтронів

## ВСТУП

**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, андезито-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 [1-6].

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 [3-7].

Практично необмежений запас сировини (порід типу базальтів) дозволяє знайти ефективну заміну традиційним дорогим натуральним і синтетичним волокнам у загальному обсязі виробів технічного призначення.

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 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 волокноутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон.

Незважаючи на можливе збільшення вартості вихідної сировини з урахуванням коригуючих 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, де автор був виконавцем або відповідальним виконавцем:: №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 волокноутворення, 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 порошоків», (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 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).

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. Вивчити 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 волокноутворення) 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 волокноутворення), 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.** Основні положення, що характеризують наукову новизну дисертаційної роботи, полягають у наступному:

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13÷17 %).

2. Вперше проведено дослідження по вивченню впливу добавок оксидів  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$  на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокноутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон. Показано, що введення  $\text{V}_2\text{O}_5$  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  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$  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 стекел, 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 стекел, кут змочування для силікатних стекел 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 °C до 1350 °C.

4. Вперше встановлено, що введення в склад розплавів гірських порід до 5–10 % 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  $20 \div 30$  кг/м<sup>3</sup> базальто-борної фібри в склад бетону зменшує потік нейтронів від 15 % до 3-х раз (в залежності від загального вмісту фібри та товщини бетону).

#### **Практичне значення отриманих результатів:**

1. Результати досліджень по введенню добавок оксидів  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  та  $B_2O_3$  – 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 (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  $B_2O_3$ . Використання базальтових волокон з вмістом  $B_2O_3$  від 6 % до 12 % в композиційних матеріалах приводить до збільшення їх поглинаючої здатності щодо фонового  $\gamma$ -випромінювання від 15 до (60-70) %.

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  $B_2O_3$  (від 3 до 12 мас. %) та патентами України на 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. Баглюком Г.А., а також з науковими керівниками наукових тем, у рамках яких виконана дисертаційна робота: к.х.н. Чувашовим Ю.М., к.т.н. Ященко 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 вітчизнянному виданні, яке входить до наукометричної бази даних Web of Science, 14 у

вітчизнянних 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 винахід та 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.

## **РОЗДІЛ 1**

### **АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ДОСЛІДЖЕНЬ В ГАЛУЗІ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА БАЗАЛЬТОВИХ (АЛЮМОСИЛІКАТНИХ) РОЗПЛАВІВ ІЗ ГІРЬКИХ ПОРІД, ВОЛОКОН ТА МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ**

Волокна та волокнисті матеріали в останні десятиріччя знаходять все більше застосування в усіх галузях промисловості та будівництва. Великим попитом користуються скляні та мінеральні (неорганічні) волокна. Особливий інтерес представляють волокна на основі сировини гірських порід різного складу.

На даний час в Україні функціонують ряд виробництв базальтових волокон та матеріалів на їх основі, які використовують технології розроблені ще (25-35) років тому. В основі цих технологій гірські породи вулканічного походження застосовуються у вигляді однокомпонентної екологічно чистої сировини [1-9].

Інтенсивний розвиток виробництва вказаних волокон і матеріалів на їх основі в світі та в нашій країні зумовлює постановку важливих науково-технічних задач удосконалення їх компонентного складу, технологій отримання для забезпечення заданого комплексу властивостей і високих якісних показників, оптимізацію процесів переробки та раціонального застосування.

Число наукових праць з даної проблеми до теперішнього моменту досить велике та весь час зростає. Це обумовлено не тільки значним прикладним аспектом, а й фундаментальними завданнями, які необхідно вирішити в тому числі в межах матеріалознавства.

## 1.1 Особливості хімічного і мінералогічного складів та будова гірських порід, що використовуються для виробництва базальтових волокон

Гірські породи представляють собою природні мінеральні агрегати, що утворюються в земній корі або на її поверхні в результаті різних геологічних процесів. Основну масу гірських порід складають породоутворюючі мінерали, склад і будова яких відображають умови утворення порід. Крім цих мінералів у породах можуть бути присутніми й інші, більше рідкі (акцесорні) мінерали, склад і кількість яких у породах непостійні [1-2, 5-7].

В основу класифікації гірських порід покладена генетична ознака. За походженням серед них виділяють: 1) магматичні, або вивержені, гірські породи, пов'язані із застиганням у різних умовах силікатного розплаву - магми й лави; 2) осадові гірські породи, що утворюються на поверхні в результаті діяльності різних екзогенних факторів; 3) метаморфічні гірські породи, що виникають при переробці магматичних, осадових, а також раніше утворених метаморфічних порід у глибинних умовах при впливі високих температур і тиску, а також різних рідких і газоподібних речовин (флюїдів), що піднімаються із глибини. Магматичні гірські породи наряду з метаморфічними складають основну масу земної кори. У земній корі вони утворюють тіла різноманітної форми й розмірів, так звані структурні форми, склад і будова яких залежать від хімічного складу вихідної для даної породи магми й умов її застигання [8-9].

Гірські породи магматичного походження за хімічним складом (з урахуванням, насамперед, вмісту оксиду кремнію) умовно поділяють на групи кислотності [4-7]:

а) ультракислі, або генерациди, сильно перенасичені  $\text{SiO}_2$  (понад 75 мас. %) - апатити, кварцові кератофіри;

б) кислі, або ацидіти перенасичені  $\text{SiO}_2$  (від 75 мас. % до 65 мас. %) – гранодіоріти, граніти, перліти;

в) середні або мезіти (з вмістом  $\text{SiO}_2$  від 65 мас. % до 52 мас. %) – діорити, андезити;

г) основні або базити, недонасичені  $\text{SiO}_2$  (від 52 мас. % до 40 мас. %) – базальти, діабазити, габро, порфіри;

д) ультраосновні або гіпобазити, сильно недонасичені  $\text{SiO}_2$  (від 40 мас. % до 24 мас. %) – пікріти, піроксени.

Слід, однак, відзначити, що перехід із однієї групи в іншу не має абсолютно чітких меж. Мінеральний склад відображає хімічний і може бути використаний для з'ясування групи кислотності.

### 1.1.1 Магматичні гірські породи для отримання розплавів та волокон

Залежно від умов, у яких відбувалося застигання магми, магматичні породи поділяють на ряд груп: породи глибинні, або інтрузивні, що утворилися при застиганні магми на глибині, і породи що вилилися, або ефузивні, пов'язані із застиганням магми, що вилилася на поверхню, тобто лави.

Будова гірських порід різного типу характеризується відповідною структурою та текстурою. Структура визначається станом мінеральної речовини, що складає породу (кристалічний, аморфний, уламковий), розміром і формою кристалічних зерен або уламків, що входять у її склад [1-8].

*Основні* породи широко поширені в земній корі, особливо їхні ефузивні різновиди – базальти [7-13].

**Базальти** – чорні або темно-сірі породи, що мають афанітову або порфірову структуру. На скловатому фоні основної маси виділяються дуже дрібні порфірові вкрапленники плагіоклазів, піроксенів, іноді олівіну. Текстура масивна, часто пориста. **Долерити (діабазити)** – породи, що вилилися, того ж складу, але з дрібнозернистою повнокристалічною структурою. Базальти залягають у вигляді потоків і покривів, нерідко сягають значної потужності й покривають значні простори як на континентах, так і на дні океанів.

**Габро** – глибинні породи з повнокристалічною середньо- і грубозернистою структурою. З кольорових найбільш типовими мінералами є піроксени (до (35-50) мас. %), рідше зустрічаються рогова обманка й олівін. Світлі мінерали представлені основними плагіоклазами. Різновид габро, що складається майже цілком із плагіоклазів, називається анортозитом. Якщо цим плагіоклазом є лабрадор, порода називається лабрадоритом. Ефузивними аналогами габро є базальти (долерити).

**Амфіболіти** – глибокометаморфізовані породи основного складу. Головними породоутворюючими мінералами амфіболітів є амфіболи, плагіоклази та рудний матеріал.

Середні породи характеризуються більшим вмістом світлих мінералів, ніж кольорових, з яких найбільш типова рогова обманка. Таке співвідношення мінералів визначає загальне світле забарвлення породи, на фоні якої виділяються темноколірні мінерали.

**Діорити** – глибинні породи, для яких притаманна повно кристалічна структура. Світлі мінерали, що становлять близько (65-70) мас. %, представлені головним чином середнім плагіоклазом, що надають породам світло-сіре або зеленувато-сіре забарвлення. З темноколірних найчастіше присутніми є рогова обманка, рідше піроксени. У невеликих кількостях можуть зустрічатися кварц, ортоклаз, біотит, однак при макроскопічному вивченні вони практично не можуть бути виявлені.

Ефузивними аналогами діоритів є **андезити**, що мають зазвичай порфірову структуру. Основна прихованокристалічна або дуже мілкокристалічна маса, що містить скло, має світло-сірий або світло-бурий колір. На її фоні виділяються блискучі світло-сірі вкрапленники плагіоклазів і чорні – рогової обманки й піроксенів. Текстура масивна, часто пориста.

**Андезито-базальти** – представляють собою породи перехідного складу між основними (базальтами) та типовими середнього складу (андезитами) темно-сірого кольору із рідкими порфіровими вкрапленниками.

Мінерально-сировинна база України для виробництва волокон представлена наступними гірськими породами [1-2]: андезитобазальти, андезити, базальти, амфіболіти, діабази.

### 1.1.2 Особливості будови силікатів

Головними породоутворюючими мінералами основних порід є природні силікати – піроксени й основні плагіоклази. Породоутворюючими мінералами магматичних порід є мінерали класу силікатів: кварц, польові шпати, слюди, амфіболи, піроксени, які в сумі становлять близько 93 % всіх мінералів, що входять у магматичні породи, олівін, фельдшпатоїди, деякі інші силікати й близько 1 % мінералів інших класів. У якості другорядних з ними зв'язаний також ряд рудних мінералів, таких, як магнетит, титаномангнетит та ін. Порівнявши склад цих мінералів, неважко переконатися, що в більш основних породах переважають кольорові (темноколірні), менш багаті кремнеземом залізисто-магнезіальні (мафічні, або фемічні) мінерали, а в кислих – переважно світлі. Таке співвідношення кольорових і світлих мінералів обумовлює, світле фарбування кислих порід, більш темне основних і чорне ультраосновних. Із цим же пов'язане збільшення густини порід від кислих ( $2,58 \text{ г/см}^3$ ) до ультраосновних (до  $3,4 \text{ г/см}^3$ ).

Силікати – це широкий клас сполук, утворених діоксидом кремнія  $\text{SiO}_2$  (кремнеземом) і оксидами інших елементів. Різноманітність силікатів пов'язана зі здатністю атомів кремнію сполучатися між собою через атоми кисню (кисню), утворюючи в залежності від природи оксидів металів і їх співвідношення із оксидом кремнію кремнійкисневі радикали різноманітної будови, ізоструктурно заміщуватися на атоми Al і в меншій ступені на атоми B, Be, Ge, Ti, Fe і P (відповідно алюмо-, боро- та інші силікати), із наявністю поліморфізму для кристалічних силікатів (здатністю реалізовувати різні структурні варіанти при однаковому хімічному складі) [14-16].

По хімічній природі силікати і, особливо, силікати складної будови та складу відносяться до типових гетеродесмічних сполук, в яких реалізовані одночасно різні типи хімічного зв'язку – іонний, ковалентний, іонно-ковалентний, координаційний та інші багатоцентрові зв'язки.

### **1.1.3 Критерії оцінки придатності гірських порід як однокомпонентної сировини для виробництва різного виду волокон**

Особливості хімічного та мінералогічного складів гірських порід визначають їх здатність до скло- та волокноутворення. Варіації хімічного та мінералогічного складу порід відображаються на властивостях їх розплавів і як наслідок, на кінцевих властивостях волокнистого матеріалу, отриманого з таких розплавів.

На основі аналізу даних, отриманих в результаті лабораторно-технологічних досліджень більше 1000 проб гірських порід родовищ України та інших країн світу в ПІМ НАН України були розроблені критерії оцінки їх придатності як однокомпонентної сировини для виробництва різного виду волокон [7, 17-18].

У відповідності до цих критеріїв, гірські породи вулканічного походження повинні відповідати наступним вимогам: потужність еквівалентної дози іонізуючого випромінювання не повинна перевищувати встановленої норми (0,30 мКЕв/год), а хімічний та мінералогічний склад повинен відповідати вимогам, наведеним в табл.1.1, 1.2.



Таблиця 1.1 – Хімічний склад гірських порід, придатних для виробництва волокон [17]

Назва компонентів	Масова частина, %
Оксид кремнію ( $\text{SiO}_2$ )	47,5 -55,0
Оксид титану ( $\text{TiO}_2$ )	0,2-2,0
Оксид алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	14,0-20,0
Оксиди заліза ( $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	7,0-13,5
Оксид кальцію ( $\text{CaO}$ )	7,0-11,0
Оксид магнію ( $\text{MgO}$ )	3,0-8,5
Оксиди натрію і калію ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ )	2,5-7,5
Оксид марганцю ( $\text{MnO}$ )	Не більше 0,25
Оксид сірки ( $\text{SO}_3$ )	Не більше 0,2
Оксид фосфору ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	Не більше 0,6
Втрати маси при прокалюванні (в.п.п. )	Не більше 5,0

Таблиця 1.2 – Мінералогічний склад гірських порід, придатних для виробництва волокон [17]

Мінерали	Граничний вміст мінералів, % (об.)		
	Для тонких штапельних волокон	Для супертонких штапельних волокон	Для неперервних волокон
Плагіоклаз	20-55	20-55	35-70
Піроксени	0-45	5-40	1-35
Рудні	0-12	0-12	0-12
Олівіни	0-15	0-15	0-15
Стекло природне	0-25	2-45	0-50
Кварц	0-2	0-2	0-од.зн.
Амфіболи	0-30	0-15	0-10
Біотит	0-2	0-3	0-3
Палагоніт	0-20	0-20	0-25
Хлорит	0-35	0-35	0-35
Епідот-циозіт	0-10	0-15	0-5
Карбонат	0-15	0-10	0-8

## 1.2 Штучні силікатні системи для отримання волокон

Особливість технології отримання скловолокна обумовлена хімічним складом стекол. Для отримання скловолокна застосовують, як лужні, так і безлужні борвмісні склади стекол.

Для виробництва скляних волокон використовують наступну основну сировину [19-23]:

- як кислі оксиди – пісок, глинозем, борну кислоту  $B(OH)_3$ ;
- як лужні оксиди – соду  $Na_2CO_3$ , сульфат натрію  $Na_2SO_4$ , поташ  $K_2CO_3$ ;
- як лужноземельні оксиди - вапно, крейду, доломіт.

Деякі сировинні матеріали, що використовуються у скловиробництві, вносять в шихту два оксиди, наприклад, польовий шпат ( $SiO_2$  та  $Al_2O_3$ ), бура ( $Na_2O$  та  $B_2O_3$ ).

В таблиці 1.3 представлений хімічний склад стекол, які застосовують для виготовлення скловолокна.

Таблиця 1.3 – Хімічний склад стекол [18-20]

Склади	Вміст оксидів, % (мас.)						
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$B_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$Na_2O$
Лужні	50...72	1...6	0...3	0,2...1	5...20	2...7	8...20
Безлужні	53...60	12...16	5...10	0...0,2	7...23	4...8	0,5...2

Оксидні фази, що є вихідними компонентами скла, можна розділити на декілька груп:

- типові склоутворювачі ( $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ) – утворюють координаційні тетраедри, пов'язані в неперервний каркас, переважно спрямованими ковалентними зв'язками;

- інтермедіати-склоутворювачі ( $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) та інші – утворюють координаційні поліедри  $[\text{MeO}_k]$ , спроможні входити в загальний каркас із склоутворювачами або знаходитися за його межами;

- інтермедіати-модифікатори ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ) та інші утворюють координаційні поліедри  $[\text{MeO}_k]$  із ковалентно-іонними зв'язками  $\text{MeO}$ ;

- модифікатори ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ) – структурно не оформлені, зв'язки відповідних катіонів із киснем мають виражений іонний характер;

- малорозчинні компоненти, що витісняються силікатними розплавами в другу фазу. Мала розчинність найбільше характерна для оксидів  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  та інші [24-37].

Зазначений розподіл оксидів по групах умовний та, в залежності від матричного розплаву, компоненти переходять з однієї групи в іншу. Зокрема, у число малорозчинних компонентів можуть переходити, особливо при відсутності лугів, багато оксидів із усіх інших груп. Наприклад,  $\text{P}_2\text{O}_5$  як склоутворювач комбінується з  $\text{SiO}_2$  лише в обмежених областях складів, а в більшості випадків відіграє роль малорозчинного компонента [3].

Для виробництва жаростійких волокон в якості сировинних матеріалів застосовують технічний глинозем із вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 99\%$  та кварцовий концентрат (вміст  $\text{SiO}_2$  не менше  $97,5\%$ ) [38-41]. В таблиці 1.4 наведений хімічний склад жаростійких алюмосилікатних волокон.

Однією з найважливіших технологічних властивостей розплавів стекол є їх в'язкість, що визначається головним чином (при однаковій температурі) співвідношенням оксидних фаз. З усіх стекол, які на сьогоднішній день вивчені, найбільшу в'язкість має чисте кварцове скло. В табл. 1.5 приведена залежність в'язкості  $\eta$  розплаву скла при різних співвідношеннях в складі останнього оксидів натрію (призводить до зниження в'язкості) та алюмінію (призводить до збільшення в'язкості) [42-44].

Таблиця 1.4 – Хімічний склад алюмосилікатних волокон [38-41]

Хімічний склад, % (мас.)	Вид волокна				
	«Трігон кавоуп» Англія	«Файбер фракс» США	«1-27» Японія	«Резістекс» Чехія	«МКРВ» Україна
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,1	51,2	45,1	42...48	48,9
SiO <sub>2</sub>	51,9	47,4	51,9	48...50	50,3
TiO <sub>2</sub>	1,7	-	1,7	0,5...4,0	Сліди
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	-	1,3	0,2...2,0	0,13
MgO	Сліди	-	Сліди	0,2...1,0	Сліди
CaO	0,1	-	0,11	0,1...1,0	0,14
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,7	0,2	0,1...1,5	0,04
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,7	-	-	-

Таблиця 1.5 – Зміна в'язкості  $\eta$  скла в залежності від складу [42-44]

Вміст оксидів (по аналізу), % (мол.)		lg $\eta$
Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
19,9	5,4	2,08
16,1	9,6	2,73
12,3	12,5	3,92
11,1	14,0	3,84
9,5	15,4	3,63

### 1.2.1 Фізико-хімічні властивості стекел та скляних волокон

Більш ніж 45 років тому значна кількість волокон виготовлялася з натрій-кальцій-силікатного скла, яке назвали в промисловості складом А (alkali). Скло А також називають листовим, так як його майже завжди виготовляли шляхом переплавлення відходів виробництва листового скла. Цей склад характеризується малою хімічною стійкістю до води, лужного середовища та низькою міцністю. Скло А не застосовують як діелектричний матеріал. Але це скловолокну дешевше інших видів скляних волокон і його можна використовувати як наповнювач для склопластиків в яких не потрібні спеціальні вимоги. Прикладом скла А є нейтральне скло. В даний час випуск скловолокна типу А доволі обмежений [23].

Для виробництва неперервного волокна, яке використовують для виготовлення конструкційних електроізоляційних, радіотехнічних матеріалів, що мають високу тепло- та вологостійкість, використовують так зване безлужне скло Е (electrical), що містить не більше 1 мас. %  $R_2O$  ( $R - K, Na$ ). Воно було розроблене понад 60 років тому американською фірмою „Owens-Corning Fiberglas” для електротехніки. В подальшому галузь застосування цього складу значно розширилася, і сьогодні біля 90 % всього скловолокна, що випускається, має склад скла Е [45].

В склі Е – кальцій-алюмоборосилікатному, що містить менше 1 мас. %  $R_2O$ , можуть бути присутні сліди інших елементів (наприклад, невелика кількість фтору, який сприяє розчиненню сировинних компонентів, знижує температуру ліквідусу розплаву та покращує волокнуутворення). Всі стекла, що використовуються для виробництва скловолокна типу Е, містять відносно велику кількість (до 10 мас. %) борного ангідриду – дефіцитного та дороговартого компоненту. При цьому значна кількість його випаровується при варінні скла, що негативно впливає на екологічну безпеку виробництва.

Вітчизняне стандартне безлужне скло Е і його аналоги, що випускаються за кордоном, характеризуються високою хімічною стійкістю до води (1

гідролітичний клас), хорошими діелектричними властивостями (питомий електричний опір  $10^{12}$  Ом·м), досить високою міцністю (до 3300 МПа) низьким ТКЛР (приблизно  $60 \cdot 10^{-7}$  °C<sup>-1</sup>).

На сьогоднішній день із скла Е випускаються склотканини і склосітки, неткані матеріали і склопластики на основі цих матеріалів. До технологічних недоліків скла Е відноситься:

- вірогідність порушення хімічної однорідності скла та забруднення навколишнього середовища, обумовлені присутністю в ньому двох летучих компонентів – оксиду бору та фтору;
- висока агресивність розплаву скломаси по відношенню до більшості вогнетривів;
- підвищена собівартість скляного волокна внаслідок застосування дорогих вогнетривів, а також дефіцитної та дорогої борної кислоти;
- недостатньо висока хімічна стійкість волокна із скла Е по відношенню до кислот, що дуже обмежує їх застосування.

Проблема летучості сировинних матеріалів частково може бути вирішена шляхом застосування електрозварення скла під шаром холодної шихти.

Зараз багато досліджень направлено на організацію випуску малоборних та безборних безлужних стекол, які по експлуатаційним характеристикам знаходяться на рівні скла Е [46].

Найбільш вдалим в цій галузі є скловолокна ECR та Advantex американської компанії „Owens-Corning Fiberglass”. Криві в'язкості таких стекол розташовуються на (60-70) °C вище, ніж у звичайного скла Е. При цьому скло Advantex перевищує стандартне безлужне алюмоборосилікатне скло по хімічній стійкості, а міцність волокон із скла Advantex в агресивних середовищах зменшується значно повільніше, ніж міцність волокон із скла Е [46-49].

В НПО „Стеклопластик” розроблено склади стекол для виробництва скловолокна Т-273А (табл.1.6) та Кт (табл.1.7), які не містять  $B_2O_3$  і  $F_2$  [50-53].

Із розвитком електронної та пов'язаних із нею галузей виникла проблема отримання скляного волокна з більш низькими діелектричними характеристиками ніжчими, ніж у скла Е. Вирішенням цієї проблеми стали стекла типу D (dielectric), більшість із яких синтезовано на основі системи  $\text{SiO}_2$  -  $\text{V}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (вміст  $\text{V}_2\text{O}_3$  може досягати 30 мас. %) з добавкою до 3 мас. % оксидів лужних металів для забезпечення і полегшення склоутворення, зниження температури варіння та підвищення хімічної стійкості.

Найкращі технологічні та фізичні властивості мають стекла при рівності молярного вмісту оксидів алюмінію та натрію [50]. Найчастіше діелектрична постійна таких стекол складає біля 4,0 Ф/м при кімнатній температурі. Разом з тим скляні волокна типу D характеризуються невисоким рівнем міцності та хімічної стійкості. Скляні волокна типу D використовуються як армуючий матеріал в електронних платах та антенних обтічниках.

Останнім часом відбувається нарощування виробництва неперервного скляного волокна для склопластиків. Особливо гостро поставлено вирішення проблеми збільшення випуску склопластиків, стійких у кислих та лужних середовищах. Закордонні фірми використовують для цього волокна типу С (chemical) (для кислих середовищ) і Cemfil (для цементу і лужного середовища). Запропоновані склади стекол стійкі до нейтральних та кислих середовищ.

Аналіз літературних даних показує, що механізм руйнування стекол кислотами зводиться до процесу вилугування лужних, лужноземельних оксидів та оксидів бору. Головною умовою забезпечення підвищеної кислотостійкості та задовільної водостійкості стекол є вміст у них не менше 60 мас. %  $\text{SiO}_2$  [50-51].

Створення композиційних матеріалів із підвищеними фізико-механічними характеристиками, а саме міцності при розтягу та стиску, потребує армованих матеріалів з високими показниками міцності та модуля пружності. Так як модуль пружності зв'язуючих доволі низький, пружні властивості композитів визначаються видом скляних волокон, що використовуються як наповнювачі.

Для композиційних матеріалів, область застосування яких потребує більш високої міцності та жорсткості, ніж склопластики, армовані скловолокном типу Е розроблено скляні волокна типу S (strength), які мають високі значення міцності при розтягу та модуля пружності. Ці волокна отримують на основі систем  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  та  $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$  із використанням в окремих випадках  $BeO$ ,  $TiO_2$  та  $ZrO_2$  [50-51]. Експериментальними дослідженнями доведено, що на основі скла системи  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  із високим вмістом  $SiO_2$  ((57-73) мас. %), можна одержати волокна з високим рівнем міцності ((5900-7000) МПа) [50].

Для використання в тих галузях, де матеріал контактує з агресивним середовищем, головним чином із кислотами, розроблено хімічно стійке скло типу С. Відомо багато рецептур стекол С. Основними факторами, що забезпечують підвищену кислотостійкість та задовільну водостійкість скла С є: вміст не менше 60 мас. %  $SiO_2$ ; застосування оксидів натрію та літію, іони яких мають велику силу електричного поля; переважне застосування оксидів кальцію та цинку як лужно-земельних оксидів; додавання невеликої кількості  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $SnO$ .

Найбільш відповідає технологічним вимогам склад скла 7-А (табл.1.7-1.8), що позитивно зарекомендував себе в промислових умовах. Характеристики виробки цього скла відповідають безлужному склу Е і забезпечують стабільний процес формування волокон. Волокна складу 7-А мають високу стійкість до дії кислот і більш стійкі до дії лугів ніж скло Е. Волокно має відносно низьку собівартість, але характеризується невисокими показниками міцності, що робить його мало придатним як наповнювача для високоміцних склопластиків [46-50].

Скляні волокна типу С застосовують для виготовлення фільтрувальних матеріалів, в основному кислотостійких, а також у виробництві для покрівель і для зміцнення бітуму. Скло С в вигляді волокон і тканин використовують для композитів, вироби з яких контактують з кислотними матеріалами або використовуються як контейнери в гальванічній промисловості та для



аккумуляторних баків та ін.

Великий інтерес представляє магній-алюмосилікатне скло типу S (strength). По модулю пружності скляні волокна типу S перевершують скловолокно типу E приблизно на 20 %, а по міцності – майже на 40 %. Скло типу S має температуру розм'якшення 970 °C, що дозволяє використовувати матеріали на його основі при більш високих температурах. Скло типу S має меншу діелектричну проникність, ніж електроізоляційне алюмоборосилікатне скло. Характерним для високомодульних магній-алюмосилікатних волокон є і те, що вони мають густину до 2600 кг/м<sup>3</sup>, модуль пружності до 117000 МПа та міцність (3500-4500) МПа (скло ВМ-1(табл.1.6)). По корозійній стійкості до кислот магній-алюмосилікатні волокна перевершують навіть скляні волокна типу С [23; 54-55].

Виробництво високоміцних та високомодульних скловолокон – важкий та дороговартісний процес, оскільки ці стекла потребують високих температур варки та виробки. Окрім того, при більш високих температурах скорочується строк служби та збільшуються втрати платинових матеріалів, що використовуються при виготовленні живильників для витягування волокон. Внаслідок цього використання скляних волокон типу S обмежене. Вони застосовуються головним чином в авіа- та ракетобудуванні, військовій промисловості та виробництві спеціального спортивного інвентарю [23; 54-55].

### **1.2.2 Вплив ZrO<sub>2</sub> на властивості стекел та волокон**

Відомо, що модуль пружності бетону має низькі значення, а металічна арматура робить бетон досить важким. Тому біля трьох десятиліть тому виникла ідея створення композиційних матеріалів, в яких матриця – цемент, а наповнювачі – скляні волокна. Комплексні дослідження показали, що скловолокно значно покращує будівельно-технологічні властивості бетонних матеріалів: підвищує їх міцність при розтязі, покращує тріщиностійкість та опір ударним впливам. Але при виготовленні склобетону виникає серйозна

проблема лугостійкості волокон, тому що основний компонент рідкої фази твердіючого цементу – розчин гідроксидів кальцію та натрію [8; 56-59].

Як відомо, хімічна стійкість скловолокна визначається стійкістю скла, із якого воно виготовляється. Однак, скляні волокна характеризуються надзвичайно розвинутою поверхнею і тому руйнуються інтенсивніше, ніж масивне скло.

Поверхневий шар промислового скляного волокна завжди має дефекти структури: тріщини, мікродефекти, подряпини та ін. [60-61].

Зміна міцності скловолокна в цементному камені, незалежно від хімічного складу в'язучого та скловолокна протікає в трьох стадіях:

- інтенсивне розчинення поверхневого шару скловолокна, що супроводжується вилужуванням та дією поверхневоактивного середовища;
- одночасно з утворенням на поверхні кремeneвої кислоти можуть з'являтися гідросилікати кальцію. Цей тонкий дифузійний шар гідросилікатів на протязі короткого часу захищає скловолокно;
- поряд з проходженням вилужування в мікродефектах утворюються кристалогідрати із перенасиченого розчину гідроксиду кальцію.

Із часом спостерігається інтенсивне зростання кристалічних зростків скляних волокон, яке супроводжується зниженням міцності волокна, внаслідок розвитку кристалізаційного тиску при кристалізації новоутворень в мікродефектах на поверхні волокон.

При розгляді питання підвищення довговічності склоцементу шляхом використання волокон, виготовлених із скла лугостійких складів, слід виділити дві основні групи. Це стекла, що не містять у своєму складі діоксиду цирконію і стекла, модифіковані  $ZrO_2$  (цирконійвмісні стекла). При цьому скло першої групи характеризується середньою і низькою лугостійкістю, а стекла другої групи – високою лугостійкістю [58-59].

Встановлено, що підвищеною лугостійкістю характеризується скло системи  $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . Підвищена лугостійкість волокон, виготовлених із скла вказаної системи, пояснюється утворенням на їх поверхні

сполуки  $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$ , що виконує роль поверхневого захисного покриття та призводить до стабілізації міцності композиції з часом [59]. Аналогічне пояснення приведено і в [62], де представлено результати дослідження лугостійкості волокон, виготовлених із стекол системи  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , модифікованих  $TiO_2, ZrO_2$  і  $SrO$ .

Відомі декілька підходів підвищення стійкості скляних та базальтових волокон до агресивного (в тому числі лужного та кислотного) середовища. Це зміна хімічного складу волокна шляхом додавання стійких до лугів компонентів [64-67] наприклад, діоксиду цирконію [68-70], введення в матрицю спеціальних добавок [71-74], нанесення захисних покриттів на волокно [75-81].

В роботі [81] розроблена методика нанесення захисних  $ZrO_2$  та  $TiO_2$  покриттів на базальтове волокно золь-гель методом із водних та водно-спиртових золей.

Максимальною лугостійкістю характеризується цирконійвмісне скло, при цьому як найбільш лугостійке, характеризують скло системи  $Na_2O-SiO_2-ZrO_2$  [63; 68-70; 82-83].

Англійська фірма „Pilkington Brothers” розробила і випускає в промислових масштабах скляні волокна Cem-FIL®. з високим вмістом  $ZrO_2$  для армування цементу (табл.1.6) [84-86].

Результати дослідження довговічності цирконійвмісних волокон CemFIL і CemFIL-2 представлено [87-88]. Визначено, що навіть у разі використання вказаних волокон межа міцності при вигині композицій знижується протягом 10 років натурних випробувань із 35 до 20 МПа, а прогнозоване зниження міцності протягом 50 років – до 15 МПа.



Рисунок 1.1 – Результати впливу лужного середовища на волокна з Е-скла (ліва частина) та CemFIL (права частина) [85]

Вивчаючи причини корозії скловолокна в цементному камені, дослідники прийшли до висновку, що однією із причин корозії скляного волокна є вилугування кремнійкисневого каркасу ( $\text{SiO}_2$ ) у поверхневих шарах скловолокна водними розчинами лугів, що має місце в середовищі цементного каменю [60; 87-90].

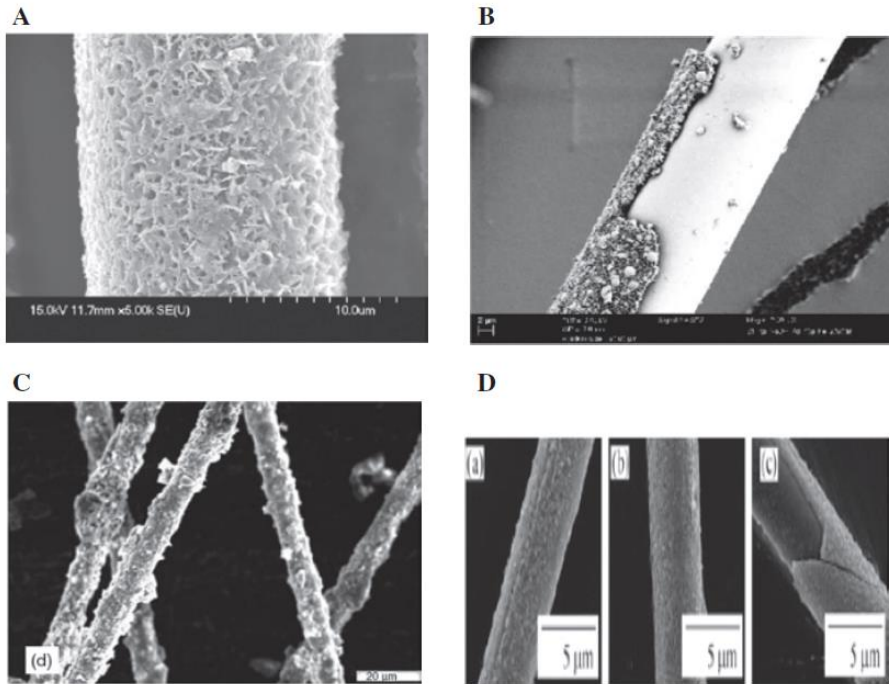


Figure 2: SEM image of basalt fiber after alkali treatment. (A) Treatment with NaOH [16], (B) Treatment with 5% NaOH [15], (C) Boiled with 2 mol/l NaOH [17], (D) 2 mol/l NaOH solution after 1 h, 6 h and 24 h [18].

Рисунок 1.2 – SEM базальтових волокон після дії лужного середовища [90].

В таблиці 1.6 приведені склади основних типів скляних волокон, які добре зарекомендували себе в виробничих умовах [46; 51-55; 62; 91-95], а в таблиці 1.7 і 1.8 – хімічний склад деяких стекел та їх основні фізико-механічні та експлуатаційні властивості стекел, із яких виготовляються скляні волокна [91].

Більшість складів лугостійких стекел для зміцнення цементу знаходиться в системі  $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$  з деякими добавками інших оксидів [92].

В результаті систематичних досліджень по синтезу стекел які придатні для армування цементу були отримані стекла Ц-15Ж, практично в тій же системі, що і скло Cemfil. Стекла Ц-15Ж поряд із вмістом 10 мас. % оксиду цирконію містять оксиди заліза, тому що на думку авторів, вказані оксиди є найбільш ефективними добавками, що підвищують стійкість волокон до дії лугів. Визначено, що стійкість скляних волокон до лугів зростає зі збільшенням вмісту в складі стекел  $\text{ZrO}_2$  до (16-18) мас. % [91-95].

Але стекла з високим вмістом  $ZrO_2$  (до (15-20) % (мас.)) для виробки неперервного скловолокна мають деякі недоліки, які обмежують їх застосування.

Технологію виробництва волокон з високим вмістом  $ZrO_2$  значно ускладнює тугоплавкість вихідних стекол. Крім того, сировина, що містить  $ZrO_2$ , дефіцитна і мало придатна для виготовлення масової продукції. Тому волокно Cemfil продається за ціною, що в 2-2,5 рази перевищує ціну звичайного скловолокна складу Е. Виробка в широких масштабах стекол з високим вмістом  $ZrO_2$  можлива тільки за умови використання дешевих відходів гірничодобувної промисловості, що вміщують  $ZrO_2$  або циркон. [93].

Так як цементностійкі скловолокна, що призначені для цілей будівництва, виробляються у великих об'ємах по досить високій ціні, проводяться дослідження з метою отримання стекол без  $ZrO_2$  та з низьким вмістом  $ZrO_2$ , які мають високі технологічні властивості та досить стійкі в цементі [92].

Скляні волокна, стійкі в цементному середовищі розроблено в системах  $Na_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  та  $Na_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2$  [94-96].

Автори [99] вивчаючи вплив добавок  $ZrO_2$  на властивості базальтових стекол і волокон зробили висновок, що гранична концентрація  $ZrO_2$  у волокнах становить 3,1 % (мас.). Введення  $ZrO_2$  зменшує міцність волокон і підвищує лугостійкість.

Добавки  $ZrO_2$  в стекла підвищують стійкість волокон до лугів [57; 97-98]. В роботі [99] показано, що добавка до 3,1 % (мас.) підвищує лугостійкість базальтових волокон на 37 %.

Таблиця 1.6 – Хімічні склади основних типів скляних волокон [46; 51-55; 62; 91-95]

Скло	Оксиди (мас. %)										
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	ZrO <sub>2</sub>	ZnO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	F <sub>2</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ТИП А:											
Скло А (США)	71,8	-	1,0	0,5	-	8,8	3,8	-	-	14,2	-
Нейтральне (СРСР)	71,0	-	3,0	-	-	8,5	2,5	-	-	15,0	-
№ 65 (СРСР)	60,0	-	3,0	2,0	-	8,0	3,0	6,0	6,0	12,0	-
№ 70 (СРСР)	69,0	-	3,0	2,0	-	8,0	3,0	1,0	-	14,0	-
ТИП Е:											
Стандартне безлужне з 10 % В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> , (СРСР)	54,0	-	14,5	0,5	10,0	16,5	4,0	-	-	0 - 1,0	0,3
Безлужне з 8 % В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> , (СРСР)	54,0	-	14,5	0,5	8,0	18,0	4,5	-	-	0 - 1,0	0,3
Т-273А, (СРСР)	55,5	6,0	16,0	0,5	-	14,0	8,0	-	-	0 - 1,0	0,4
№2334961, „Owens-Corning Fiberglas” (США)	52,0-56,0		12,0-16,0	-	9,0-11,0	16,0-19,0	3,0-6,0	-	-	-	-
№ 621, №2571074, „Owens-Corning Fiberglas” (США)	52,0-56,0	-	12,0-16,0	3,88	8,0-13,0	19,0-25,0	-	-	-	-	До 3
№3037136, „Nippon Sheet Glass” (Японія)	54,5-57,0	0-1,0	13,0-16,0	0-1,0	5,0-7,5	21,0-23,0	0,6-3,0	-	-	0-1,0	-
№4542106, „PPG Industries” (США)	58,0-60,0	1,0-5,0	11,0-13,0	8,80	-	21,0-23,0	1,0-4,0	-	-	0-1,0	-
ECRGLAS, „Owens-Corning Fiberglas” (США)	54,0-65,0	0-4,0	9,0-12,0	-	-	17,0-25,0	0-4,0	-	2,0-5,0	0-1,0	-
Advantex, № 5789329, „Owens-Corning Fiberglas” (США)	59,9	0,2	13,5	0-1,0	-	22,3	3,2	-	-	0,3	-





Таблиця 1.7 – Основні технологічні властивості стекол для виробництва волокон [50-53; 91]

Скло	Оксиди, % (мас.)								
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	F <sub>2</sub>
Е	52,0 - 55,0	-		14,0 – 15,0	7,0 - 10,0	17,0 – 22,0	2,5 – 4,0	0 – 1,0	0,3
КТ	58,0 – 60,0	1,0 – 2,0		12,0 – 14,0	-	20,0 – 22,0	3,0 – 5,0	0 – 1,0	-
7-А	63,0 – 65,0		4,0 - 5,0	4,0 – 5,0	-	11,0 - 13,0	3,0 – 4,0	11,0 – 12,0	0,3
ВМ-1	55,0 - 57,0	1,3 – 2,7		24,0 – 26,0	-	-	14,0 – 16,0	-	-
ВМП	58,0 – 73,0	0,3		15,0 – 25,0	-	-	4,0 – 15,0	-	-
Поле	52,0 – 55,0	-		14,0 – 15,0	9,0 – 11,0	17,0 – 22,0	2,5 – 4,0	0 – 1,0	0,3
Кварцове	99,95	-		-	-	-	-	-	-

Таблиця 1.8 – Основні фізико-механічні та експлуатаційні характеристики стекол для виробництва волокон [50-53; 67]

Показники	Скло						
	Е	Кт	7-А	ВМ-1	ВМП	Поле	Кварцове
Густина, кг/м <sup>3</sup>	2570	2680	2610	2580	2560	1700	2210
Температура розм'якшування, °С	840	900	780	920	945	840	1667
Модуль пружності, МПа	3445	3500	3350	4500	5000	2800	4000
Втрата маси при кип'ятінні, мг/5000 см <sup>2</sup> :							
в Н <sub>2</sub> О	18	17	20	13	11	-	-
в 1 N НСl	1000	155	15	640	170	-	-
в 2 N NaOH	1250	310	550	1075	1040	-	-
Діелектрична постійна (при температурі 20 °С та частоті 10 <sup>6</sup> Гц)	6,6	7,60	-	5,93	5,18	4,1	3,0 – 4,0
Тангенс кута діелектричних втрат (при температурі 20 °С та частоті 10 <sup>6</sup> Гц)	39·10 <sup>-4</sup>	29·10 <sup>-4</sup>	-	-	-	100·10 <sup>-4</sup>	1,5·10 <sup>-4</sup>

### 1.2.3 Вплив $TiO_2$ на властивості стекел та волокон

Іншим матеріалом, що змінює характеристики скло- та базальтових волокон є діоксид титану.

Застосування діоксиду титану має переваги перед діоксидом цирконію. Титан є більш поширеним елементом у земній корі, ніж цирконій (0.61 % (мас.) [100]), та має меншу вартість виробництва.

Діоксид титану може проявляти фотокаталітичні властивості і багато робіт, пов'язаних з нанесенням покриттів з  $TiO_2$  на волокна, пов'язана з дослідженням саме каталітичних властивостей [101-110]. З літературних джерел відомо, що  $TiO_2$  як компонент для збільшення лугостійкості скловолокна поступається  $ZrO_2$  [23].

Додавання  $TiO_2$  позитивно впливає на властивості стекел: коефіцієнт заломлення, модуль пружності, міцність, коефіцієнт теплового розширення, термостійкість, електричні властивості та ін.

Широке застосування  $TiO_2$  при отриманні стекел висуває ряд питань технологічного та теоретичного характеру, вирішення яких необхідно для розробки методів синтезу нових стекел із заданими властивостями.

Особливість хімії титану, що проявляється при склоутворенні, полягає в його хімічній амфотерності. Аналізуючи координаційний стан титану в структурі скла, більшість авторів розглядає його як аналог кремнію, що суперечить основним положенням кристалохімії титану [111-113].

У зв'язку з особливостями будови електронної оболонки титану та високою енергією відриву чотирьох електронів сполуки  $Ti^{IV}$  завжди містить значну долю ковалентних зв'язків, тому чотирьохзарядного іона  $Ti^{IV}$  фактично не має. Виходячи з даних по електронегативності елементів, ступінь ковалентності зв'язку  $Ti - O$  оцінюється в 37 % [111] (порівняно з  $\approx 50$  % для  $Si - O$  та 37 % для  $Al - O$ ). Шляхом розрахунків енергії кристалічної решітки (по Борну, Б.В. Некрасову та ін.) показано, що титан в решітці рутилу має не більше двох позитивних зарядів, а кисень – не більше одного негативного [112],

т.ч. зв'язок Ti – O має велику долю ковалентності. Ковалентність зв'язку Ti – O збільшується при переході до складних сполук, які містять другий металічний іон, що має переважно іонний зв'язок з киснем (Ca, Ba та ін.) Завдяки сильній поляризуючій дії іона титану він деформує зв'язок M – O та посилює його характер і збільшує ковалентність зв'язку Ti – O [112].

У відповідності до класифікації окислів за їх здатністю до склоутворення [113]  $TiO_2$  належить до проміжних окислів і не має склоутворюючих властивостей. Але в присутності другого компонента дія  $TiO_2$ , як склоутворювача, починає чітко проявлятися. Область склоутворення в системах з  $TiO_2$  обмежується підвищеною схильністю розплавів до кристалізації та ліквідації [114-115].

Як другий компонент у системи, що вміщують  $TiO_2$  може входити оксид-модифікатор ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $BaO$  та ін.) або склоутворювач ( $SiO_2$ ,  $P_2O_5$  та ін.). Найбільш вивчені системи з окислами лужних металів  $K_2O$ ,  $Rb_2O$ ,  $Cs_2O$  [114-115].

У роботі [83] отримані стекла з вмістом  $TiO_2$  до 50 % (мол.) По даним [117] протяжність області склоутворення залежить від виду катіону лужного металу. Із збільшенням радіусу катіону область збільшується до (40-71) % (мол.)  $TiO_2$  (система з K) до (30-75) % (мол.) (система з Cs). Розплави стеклол отримано в платинових тиглях і загартовували в крижаній воді [117].

Стекла в системах  $M_2O - TiO_2$  (M – K, Rb, Cs) легко кристалізуються, причому стійкість їх збільшується в ряду  $K_2O \rightarrow Rb_2O \rightarrow Cs_2O$  [117].

В кожній системі здібність складів до склоутворення визначається співвідношенням  $M_2O / TiO_2$ . Синтез луготитанатних стеклол ускладнений також їх високою гігроскопічністю та можливістю розчинення значної кількості  $CO_2$ . Критична концентрація  $TiO_2$  в системі  $SiO_2 - TiO_2$  в залежності від умов синтезу змінюється від 6-8 % (мол.) [118-119] до 16 % (мол.) [120-121].

Введення в систему  $SiO_2 - TiO_2$  третього компонента значно розширює область склоутворення, при цьому головна роль в цьому належить природі катіону, що додається [118-121].

В системі  $Li_2O - TiO_2 - SiO_2$  прозорі стійкі стекла отримані методом загартовування в обмеженій області [122-123]: при 55 % (мол.)  $SiO_2$  в склі

розчиняється приблизно 20 % (мол.)  $\text{TiO}_2$ , більше 75 % (мол.)  $\text{SiO}_2$  – лише до 5 % (мол.)  $\text{TiO}_2$ .

За даними [122] прозорі стекла утворюються при вмісті  $\text{SiO}_2$  менше 70 % (мол.) і  $\text{TiO}_2$  менше 13 % (мол.). За межами цієї області спостерігається кристалізація або ліквідація стекел.

Більш висока область склоутворення існує в системі  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ . Межі цієї області за даними різних авторів співпадають [123-127]. Це зумовлено однаковими умовами експерименту: варка в платинових тиглях при температурі (1600-1650) °С. Максимальна концентрація  $\text{TiO}_2$  в стеклах збільшується зі збільшенням концентрації  $\text{Na}_2\text{O}$  і досягає (55-60) % (мас.) [123; 127]. При зменшенні вмісту  $\text{SiO}_2$  до (20-33) % (мас.) або збільшенні  $\text{TiO}_2$  до (45-55) % (мас.) стабільність стекел знижується. При вивченні кристалізаційних властивостей стекел та електронно-мікроскопічному аналізі їх структури авторами [127] виділено області метастабільної ліквідації стекла.

В системі  $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  область стабільних стекел знаходиться в лівій частині діаграми до 30 %  $\text{TiO}_2$ . Порівняння даних показує, що склоутворення в подвійних та потрійних титаносилікатних системах, залежить від виду катіону лужного металу: область склоутворення та стабільність стекел зростає при збільшенні радіусу катіону в ряду  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ .

Аналогічна картина спостерігається в системах  $\text{MO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  (М – Ca, Mg). Максимальна кількість  $\text{TiO}_2$  в стеклах складає 30 % (мас.) В системі  $\text{CaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  область ліквідації трохи зменшується і одночасно зростає область стійких стекел [128].

Здатність до склоутворення збільшується при переході від  $\text{CaO}$  до  $\text{SrO}$  і в подальшому до  $\text{BaO}$  [129-132]. Максимальна кількість вмісту  $\text{TiO}_2$  (система  $\text{CaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ ) збільшується від 48 % (мол.) до 60 % (мол.) (система  $\text{SrO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ ) та 75 % (мол.) (система  $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ ).

Титаноалюмінатні стекла отримано в системі  $\text{CaO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  при співвідношенні  $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 12/7$  [133]. При підвищенні температури до (1600-1700) °С синтезовано стекла, що містять до 75 мас. %  $\text{TiO}_2$ .

В алюмосилікатних системах типу  $M_2O(MO) - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$  ( $M - K, Na, Ca, Mg$ ) області склоутворення досить широкі [128; 132]. Додавання  $TiO_2$  в алюмосилікатні системи до (10-15) % (мол.) розширює область склоутворення в них. Одна із основних причин цього явища – суттєве зниження температури ліквідусу та в'язкості розплавів [130]. Збільшення вмісту  $TiO_2$  до (15-30) % знову викликає звуження області склоутворення уже внаслідок ліквідації або кристалізації розплавів при їх охолодженні [130].

Вказані закономірності характерні і для багатокомпонентних алюмосилікатних систем з  $TiO_2$ . Збільшення числа компонентів, в повній відповідності із загальними закономірностями склоутворення, приводить до розширення в них областей стійких стекол, як в результаті зниження температур плавлення сумішей, так і внаслідок заглушення процесів кристалізації і ліквідації розплавів. В літературі досить не повні дані про деякі п'ятикомпонентні системи в основному типу  $MO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$  (де  $MO$  – два оксиди лужноземельних металів) [130-131; 134].

У відповідності до критеріїв, які запропоновані для оцінки склоутворюючої здатності катіонів (міцність зв'язку з киснем, сила поля, електронегативність та ін.) [135-136] титан належить до проміжної групи і не переходить в склоутворюючий стан ні в елементарному вигляді, ні в окисній формі. Тому до теперішнього часу продовжуються дискусії про роль  $TiO_2$  в утворенні складних стекол, в яких йому приписують як склоутворюючі, так і модифікуючі функції. Уявлення про роль  $TiO_2$  при склоутворенні співпадають із особливостями склоутворення в чотирьохкомпонентних системах, що містять другий (окрім  $TiO_2$ ) проміжний оксид (наприклад,  $Al_2O_3$ ), а саме: різке зменшення максимальної концентрації  $TiO_2$ , що може бути „засвоєна” склом при наявності такого оксиду. Так, якщо в системі  $SrO - TiO_2 - SiO_2$  при 35 % (мол.)  $SrO$  можна ввести в скло до 45 % (мол.)  $TiO_2$ , то в системі  $SrO - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$  при тій же концентрації  $SrO$ , але при вмісті біля 20 % (мол.)  $Al_2O_3$  склоутворення припиняється вже при (17-20) % (мол.)  $TiO_2$ . Таке явище пов'язують із „конкурентною боротьбою” іонів  $Al^{III}$  та  $Ti^{IV}$  за кисень при

побудові своїх координаційних поліедрів: забираючи катіони  $M^+$  та  $M^{2+}$  на утворення комплексів  $[AlO_{4/2}]^-M^+$  або  $[AlO_{4/2}]_2^-M^{2+}$ , які вбудовуються в сітку стекла, алюміній тим самим обмежує можливості входження в неї іонів титану [130-132, 134-138].

Розроблено склади та режими отримання декоративних стекол, що містять (% мас): (30,0-55,0)  $SiO_2$ , (10,0-35,0)  $TiO_2$ , (2,0-20,0)  $Al_2O_3$ , (0,2-4,0) ( $Fe_2O_3 - FeO$ ), (0,2-12,0)  $MgO$ , (5,0-25,0)  $CaO$ , (2,0-10,0)  $Na_2O$ , (0,3-4,0)  $K_2O$ . В якості сировини використані кислі та лужні гірські породи, промислові відходи, продукти збагачення корисних копалин [139]. Визначено, що особливістю розплавів із шихт отриманих в окислювальному середовищі, є здатність до глушіння при охолодженні нижче температури ліквідуса. При відливанні розплавів на металеву плиту і наступній термічній обробці формуються непрозорі або напівпрозорі матеріали з вогнеполірованою поверхнею та візерунчатим малюнком в синіх, блакитних, бежевих, коричневих, бузкових та інших тонах. Матеріали рентгеноаморфні, не вміщують кристалічних фаз, за фізико-механічними властивостями близькі до природного каменю. Широка кольорова гама та комплекс властивостей дозволяють використовувати розроблені глушені стекла для виготовлення сувенірів, ювелірних виробів, інкрустацій, плиток для облаштування камінів, інтер'єрів [139].

При розгляді каталітичної дії титану в ситалоутворюючих системах більшість авторів виходять із можливості різної координації титану та кисню. Найбільш характерна для  $Ti^{4+}$  – шестерна координація, але допускається, що при високих температурах вона може знижуватися до четвертної, забезпечуючи сумісність титану із кремнійкисневою основою. Зміна координаційного числа титану при охолодженні розплавів та термообробки стекол розглядається як рухаюча сила процесів ліквідації при ситалізації стекол [140].

В досліджених розплавах [139-140] частина іонів  $Ti^{4+}$  – в четвертній координації, вбудовуючись в кремнекисневий каркас, обмежує входження в нього іонів алюмінію, так як утворення алюмотитаносилікатних сіток або каркасів ускладнено – в кристалохімії силікатів таких структур не виявлено.

При цьому частина іонів алюмінію виділяється із сітки розплаву з утворенням рідких фаз, збагачених глиноземом порівняно з основною масою розплаву. Це можна вважати головною причиною стабільної ліквідації вивчених розплавів.

Методом розсіювання рентгенівських променів під малими кутами досліджені зміни структури літієвоалюмосилікатних стекол, що містять  $\text{TiO}_2$  або  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$ , в процесі переконденсації, яка спостерігається після підвищення температури стекол попередньо нагрітих до настання стійкого стану двофазової структури (фази каталізатора). У всіх випадках підвищення температури призводить до втрати стійкості і до часткового розчинення фази, яка випадає при більш високій температурі. При низькотемпературній термообробці ( $660\text{ }^\circ\text{C}$ ) літієвоалюмосилікатних стекол, що містять  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$ , випадає алюмотитанатна фаза, яка досягає стійкого стану при довгочасному прогріванні (5000-6000 год.) При температурі порушення стійкості цієї фази до її розчинення, випадає нова фаза, яка містить оксиди титану та цирконію у вигляді мікрокристалів титанату цирконію. Зміни складу фази в процесі переконденсації при ізотермічних прогріваннях стекол, що містять  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$ , пов'язують з різною рухомістю структурних елементів, які містять іони титану та цирконію [141].

Каталізаторами об'ємної кристалізації звичайно можуть бути оксиди титану або цирконію. Каталізуюча роль цих оксидів пояснюється фазовим розділенням, яке протікає на ранніх стадіях термообробки, що призводить до формування двофазової структури з нанорозмірними ділянками випадаючої фази каталізатора [142-143].

В даний час вважають, що при сумісному введенні оксидів титану та цирконію випадають мікрокристали титанату цирконію [143-156].

Прямими структурними методами, Н-8, РФА, неможливо надійно ідентифікувати мікрокристалічну фазу – відрізнити кубічний  $\text{ZrO}_2$  від титанату цирконію. Аналіз даних РФА і РМУ, отриманих при дослідженні одних і тих самих зразків, дозволяє отримати більш повну картину структурних



перетворень при термообробці – визначити склад областей фази, що випадає. [154].

#### 1.2.4 Вплив $B_2O_3$ на властивості стекел та волокон

Оксид бору  $B_2O_3$  належить до групи склоутворювачів і має найширше застосування в скловарінні та в інших технологічних застосуваннях. Введення до складу скла незначної кількості оксиду бору сприяє полегшенню варіння та освітленню скла, дозволяє знизити температуру варіння, в'язкість, поверхневий натяг і здатність розплаву до кристалізації, покращує фізико-хімічні властивості скла, підвищує його термо- і хімічну стійкість. Для введення оксиду бору застосовують борний ангідрид  $B_2O_3$ , борну кислоту, буру і борат кальцію. Для більшості шихт слід використовувати попередню плавку при температурах (500-650) °C з подальшим подрібненням і завантаженням у плавильні агрегати. Плавка шихти проводиться при можливо швидкому підйомі температури. Тривалий процес плавки шихти, а також витримка розплаву в печі призводять до інтенсивного звітрювання компонентів скломаси, особливо  $B_2O_3$  [157-160].

Введення боровмісної сировини в шихту базальт-колеманіт знижує температуру плавлення вихідної гірської породи на 50-100 °C [161].

Бор і його сполуки є хімічними аналогами кремнію і його сполук [159-160]. Результати дослідження стекел структурно-чутливими методами показують, що в структурах боратних кристалів і стекел одночасно зустрічаються два типи жорстких координаційних багатогранників: трикутні ( $BO_3$ ) і тетраедричних ( $BO_4$ ) комплекси, з'єднані через атоми кисню в тривимірну мережу. Такі трикутники і тетраедри об'єднуються в більш великі угруповання, які також можуть розглядатися як жорсткі фрагменти структури, оскільки вони зустрічаються практично в незмінному вигляді в різних кристалічних структурах боратів і мало змінюються в залежності від температури і тиску. Поширено кілька типів таких борокисневих угруповань:

борксольні і метаборатні кільця, метаборатні ланцюги, пентаборатні, триборатні, діборатні і піроборатні групи. Безводні борати характеризуються каркасною, в рідкісних випадках – шаруватою будовою. Серед водних боратів часто зустрічаються ланцюгові і стрічкові структури [159-167].

Властивості боратних стекел залежать від катіона модифікатора і значно відрізняються від властивостей чистого склоподібного оксиду бору. Хімічна стійкість дуже сильно залежить від структури стекел. Хімічна стійкість боратних стекел пов'язана зі співвідношенням в склі  $\text{BO}_4 : \text{BO}_3$  та зі ступенем зв'язування  $\text{B}_2\text{O}_3$  в борати [157-158]. Найбільш стійкі боратні стекла, які містять в своєму складі оксиди металів в кількості, необхідній для зв'язування всього  $\text{B}_2\text{O}_3$  в метаборати. Найбільш ефективно підвищують стійкість боратного скла  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [165-167].

Відомо, що борна кислота використовується в водоохолоджуваному контурі реакторів [168], а чистий бор і, особливо, його сплави застосовують у вигляді поглинаючих нейтрони матеріалів [169].

Традиційним конструктивним матеріалом, що використовується для захисту від іонізуючого випромінювання є бетон, який здатен певною мірою послаблювати і нейтронне, і гамма-випромінювання. Надважкий бетон застосовують як захисний матеріал, та й для транспортування та зберігання радіоактивних відходів. Надважкий бетон має високу міцність та густину, але дорогий і складний в обробці. Тому існує потреба в розробці нових композитних матеріалів, що зберігатимуть радіаційні властивості бетону і матимуть покращені механічні та економічні характеристики [170-171].

Новий композитний матеріал для радіаційного захисту на основі надважкого бетону, армованого базальтовою фіброю, який може бути застосований у системах біологічного захисту для джерел нейтронного випромінювання представлено в [170-171]. Досліджено радіаційно-захисні властивості двох типів високоміцного бетону, армованого базальтовими волокнами, в які додано 12-20 % (мас.) оксиду бору, що містить різні пропорції природного і збагаченого бору. Характеристики екранування гамма-

випромінювання проаналізовано за допомогою WinXCom, а характеристики екранування нейтронів змодельовано і обчислено за допомогою методу Monte Carlo Serpent code. Виявлено, що коефіцієнти ослаблення гамма-випромінювання збільшуються при збільшенні щільності бетону, в той час як при підвищеному вмісті в бетоні базальтового волокна, модифікованого оксидом бора, цього явища не спостерігалось. Встановлено, що додавання вказаного волокна в бетон має незначний вплив на дуже швидкі нейтрони з енергією 14 MeV, а для швидких нейтронів спектра розподілу спостерігаються значні поліпшення екранування. Використання базальтового волокна, модифікованого оксидом бора, дозволяє зменшити товщину радіаційного захисту на атомних електростанціях [171].

### **1.2.5 Характеристики різних видів неорганічних волокон та технологічні особливості їх отримання**

Для покращення якості та розширення характеристик стекол та волокон застосовують нові види сировини та технології для їх отримання. Це способи: формування фільтрним методом із розплаву; роздув розплаву гарячими інертними газами або повітрям, а також в полі відцентрових сил (волокна із плавких силікатів, зокрема, кварцові, базальтові; з деяких оксидів металів та ін.); вирощування монокристалічних волокон із розплавів; формування із неорганічних полімерів з наступною термообробкою (оксидні волокна); екструзія пластифікованих полімерами або плавкими силікатами тонкодисперсних оксидів з подальшим спіканням; термічна обробка органічних (звичайно целюлозних) волокон, що містять солі металів (оксидні, карбідні волокна); відновлення оксидних волокон вуглецем або перетворення вуглецевих волокон в карбідні та ін [61; 91].

Більшість неорганічних волокон мають полікристалічну структуру, силікатні – звичайно аморфну.

Неорганічні волокна, які використовують для теплоізоляції та виготовлення фільтрувальних матеріалів, мають більш низькі механічні властивості [39-41].

Волокна групи Fiberfrax (керамічні волокна) виготовляють із сировини з високим ступенем очищення – алюмінієвий порошок, кварцовий пісок, цирконієвий пісок (додають для використання при високих температурах) [172]. Суміш нагрівають в електропечах до температури  $> 2000$  °С і потік розплавленої маси витягують у волокно дуттям або обертанням. Довгі та подрібнені волокна Fiberfrax характеризуються високою термічною (температурною) та хімічною стійкістю (за виключенням фтористоводневої та фосфорної кислот, сильних лугів), відрізняються довжиною, хімічним складом, середнім діаметром, вмістом не волокнистих включень та спеціальними покриттями для специфічного застосування. Типовий хімічний склад волокон наведено в таблиці 1.9 [172].

Таблиця 1.9 – Типовий хімічний склад волокон Fiberfrax [172]

Оксиди, мас. %	Температура застосування, °С		
	1250	1350	1400
SiO <sub>2</sub>	50,0 – 58,0	46,0 – 50,0	52,0 – 56,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,0 – 50,0	50,0 – 54,0	28,0 – 32,0
ZrO <sub>2</sub>	-	-	14,0 – 18,0
Луги	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ti <sub>2</sub> O	< 0,20	< 0,20	< 0,20

В США освоєне виробництво волокон на основі твердого розчину ZrO<sub>2</sub> з Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, який підвищує стабільність волокон при високих температурах. Температура застосування такого волокна досягає 2700 °С. Види волокон та їх технічні характеристики представлено в табл.1.10.

Таблиця 1.10 – Основні технічні характеристики волокон [173]

Основні технічні характеристики	Од. вим.	Марка волокна				
		LYTX - 121	LYTX - 211L	LYTX - 311	LYTX - 511	LYTX - 211F
Температура застосування: максимальна робоча	°C	1050 950	1260 1100	1260 1100	1400 1360	1260 1100
Теплопровідність при 600 °C	Вт/м·К	0,13 - 0,16	0,13 - 0,16	0,13 - 0,16	0,13 - 0,16	0,13 - 0,16
Діаметр волокна	мкм	2 - 4	6 - 20	3 - 5	3 - 5	3 - 5
Вміст неволокнистих включень	%	≤15	≤12	≤15	≤15	≤10
Втрати при пропалюванні	%	0,8 - 1,2	0,8 - 1,2	0,8 - 1,2	0,8 - 1,2	0,8 - 1,2
Хімічний склад:	%					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		> 44	> 45	> 45	38 - 40	> 45
ZrO <sub>2</sub>		-	-	-	15 - 17	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>		>96	> 97	> 97	-	> 97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>		-	-	-	> 99	-

Матеріалознавці США та Іспанії розробили новий спосіб отримання довгих аморфних нановолокон. Методика «Laser spinning» базується на використанні потужного лазера для локального нагріву поверхні вихідного керамічного матеріалу (кварцу, оксиду алюмінію та ін.) – тільки дуже малий об'єм знаходиться в розплавленому стані. Далі під дією сильної струмینی газу розплав витягується у волокно та застигає. В результаті формується неупорядкована сітка із мікро-, та нановолокон. Технологія дозволяє отримувати волокна довжиною декілька сантиметрів і лише близько 35 нм в діаметрі. Вчені стверджують, що технологія «Laser spinning» дозволить отримувати дуже довгі аморфні волокна необхідного складу (рис. 1.3, 1.4) [174].

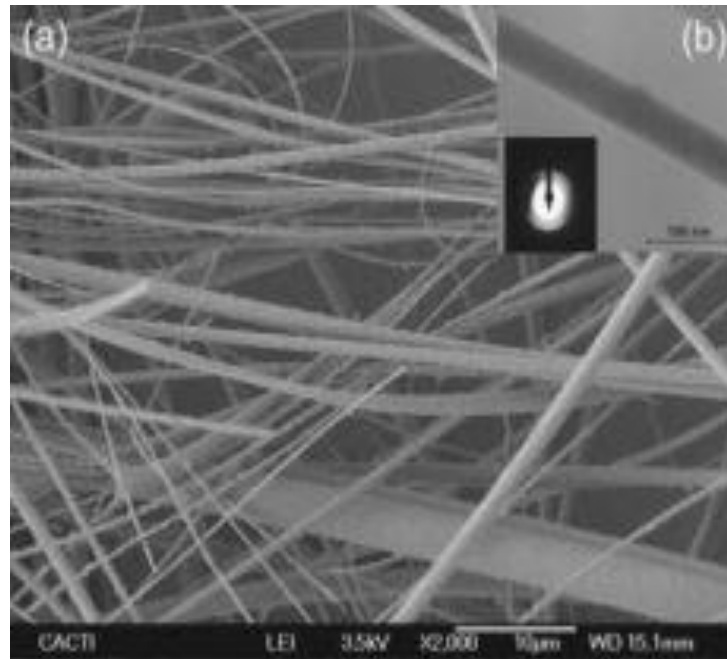


Рисунок 1.3 – Аморфні нановолокна: а) загальний вигляд сітки із мікро-, та нановолокон; б) окремі волокна діаметром біля 50 нм [174]

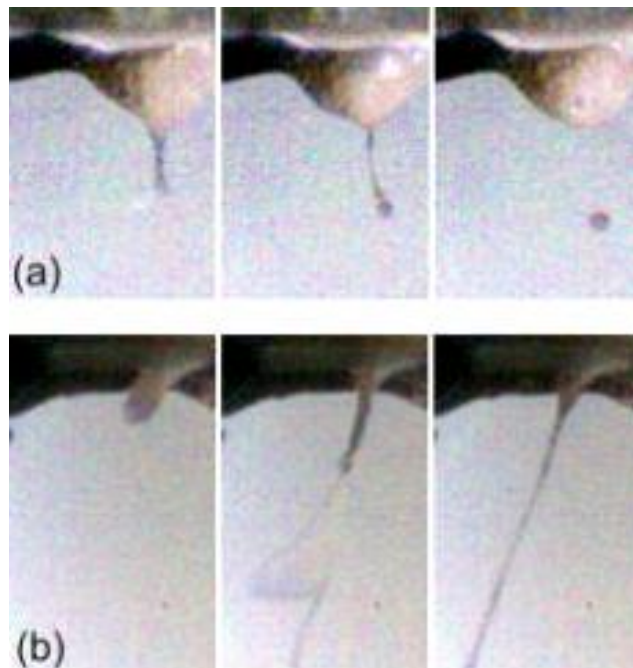


Рисунок 1.4 – Процес отримання волокна: а) утворення краплі розплаву; б) витягування волокна [174]

Модульні силікатні волокна, в основному, отримують на основі багатокомпонентних збалансованих складів з додаванням деяких видів оксидів, у тому числі важких і рідкоземельних металів, а також при штучному охолодженні підфільєрної зони і термообробці волокон [175-182].

На пружні властивості волокон доволі суттєво впливає хімічний склад стекол. Відзначено [176-178], що модуль пружності скляних волокон залежить від вмісту оксидів кремнію і алюмінію у складі стекол: підвищується при зменшенні вмісту оксиду кремнію і збільшенні – оксиду алюмінію.

Модуль пружності скляних волокон залежить не тільки від оптимального співвідношення у складі оксидів кремнію і алюмінію, що створюють міцний алюмокремнійкисневий каркас, але й у значній мірі визначається співвідношенням модифікуючих окислів, які вводяться у скло і ущільнюють його структуру. Відмічено також, що оксиди лужних металів знижують модуль пружності стекол і скляних волокон.

Подальше поліпшення пружних характеристик скляних волокон шляхом вдосконалення хімічного складу стекол, з яких вони одержані, може бути за рахунок введення домішок різних оксидів металів. В літературі [180-183] згадується використання з цією метою оксидів берилію, титану, цирконію на базі високомодульних стекол магнійалюмосилікатного складу і оксидів важких металів на основі алюмосилікатних стекол. Модуль пружності таких стекол досягає 120-150 ГПа [176; 180].

Встановлено [178], що стекла системи  $\text{TiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  мають модуль пружності 90-117 ГПа і за своїми параметрами в'язкості і кристалізації можуть, за умови штучного охолодження підфільєрної зони, створювати волокна.

Структура і властивості волокон у значній мірі пов'язані з властивостями їх розплавів і масивних стекол. Дослідження структурних особливостей скляних волокон фізичними і хімічними методами показує, що тонкі волокна, завдяки високій швидкості охолодження при витягуванні, можуть служити моделлю мікроструктури розплаву скла різного хімічного складу. Вони також

володіють багатьма фізичними властивостями розплавленої скломаси. Це, зокрема, підтверджується близькими значеннями хімічної стійкості масивного скла і скляних волокон аналогічного складу, а також порівняльним вивченням в'язкості у галузі розм'якшення. Таким чином, структура волокон відповідає структурі скла при високій температурі [178].

За даними [177] модуль пружності волокна завжди нижче, ніж для скла і залежить від діаметру волокна. При зменшенні діаметру волокна, модуль пружності знижується на величину порядку 10 %, причому для волокон з алюмоборосилікатного скла більше, ніж для волокон із вапняно-натрієвого скла.

Аналіз літературних матеріалів про залежність границі міцності при розтягуванні і модуля пружності волокон від складу стекел і гірських порід показує, що початкова міцність волокон (при нормальних умовах) менше залежить від складу скла, ніж модуль пружності [177; 180].

Для одержання скляних волокон з міцністю на (20-50) % вище, ніж у волокнах з алюмоборосилікатного скла запропоновано багатокomпонентні склади з підвищеним змістом  $\text{CaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а також з добавками оксидів молібдену, стронцію і інших металів [176-180], неперервні волокна з багатокomпонентних лужних стекел [179], що мають фізико-хімічні показники вище, ніж у стеклах типу «Е» і більш низьку собівартість.

Із досліджених скляних волокон різного хімічного складу (алюмоборосилікатних – типу Е, боратних, фосфатних, свинцевих, натрієво-силікатних та інших) одержаних при однакових умовах формування та випробуваних на повітрі міцнішими виявились волокна з безлужного алюмосилікатного скла. Це зумовлено силою зв'язку  $\text{Si} - \text{O}$ ,  $\text{Al} - \text{O}$ , а також більшою їх хімічною стійкістю. Менш міцними опинились волокна з боратного, фосфатного, натрієво-силікатного скла, і на основі бінарних сполук, що мають низьку хімічну стійкість [176-180].

Стекла з гірських порід типу базальту, у складі яких більшу частину становить сума оксидів  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  позитивно впливаючих на



міцність, мають стійкі сильні зв'язки Si – O, Al – O, Si – O – Fe. Як показали експериментальні дані, волокна з базальтів різних родовищ, одержані при одних і тих же умовах формування, по міцності практично однакові [184].

На міцність неорганічних волокон впливають температурні режими варки стекел (плавління гірських порід) і формування волокон. Це зумовлено тим, що сучасні промислові способи одержання волокон сприяють створенню на поверхні мікро дефектів і мікро тріщин, причини виникнення котрих пов'язано з мікро неоднорідною структурою реальних стекел, наявністю мікро кристалів у розплаві і з можливою пошкодженістю волокон при виробці. Тому технічна міцність скляних волокон значно нижче (майже на порядок) теоретичної міцності.

Міцність базальтових волокон, одержаних з розплавів, витриманих при температурі до 1450 °C (більше 10 годин), значно підвищується, що підтверджує зменшення дефектів у волокнах. [178].

Роль масштабного фактору для міцності волокон однозначна: чим більше діаметр і довжина волокон, тим нижче міцність. Проте, ця залежність проявляється по-різному для волокон різних складів.

Залежність міцності від масштабного фактору проявляється у більш слабому ступені у декількох випадках: при формуванні волокон з високотемпературного розплаву; при витягуванні волокон із стекел із явно вираженою структурною неоднорідністю; при одержанні волокон з низькою хімічною стійкістю; при кристалізації волокон.

Для базальтових волокон, за даними чисельних експериментів, одержано залежності міцності від масштабного фактору (діаметр, довжина), температурної і вологої обробки. Показана закономірність зменшення міцності волокон зі збільшенням діаметру і довжини волокон і підвищенням температури обробки [185-187].

Із аналізу літературних джерел можна зробити висновок, що склад сировини дуже, в першу чергу, впливає на якість силікатних стекел та волокон.

Наявність в складі оксидів титану та цирконію приводить до появи нових властивостей [188-191].

В даний час волокна з гірських порід різноманітного складу набувають все більш масштабного фактору, застосовуючись як самостійно, так і у вигляді різноманітних матеріалів та виробів [192]. Так, наприклад, запропоновано підвищити експлуатаційні властивості армованих тонкостінних фібробетонних конструкцій, використовуючи фібру у вигляді волокон різної довжини [175; 193].

Припускають, що базальтові грубі волокна перспективніше застосовувати у конструкційних фібробетонах: складчастих панелях покриттів; збірних тонкостінних оболонках, арках, ребристих плитах покриттів, елементах гідротехнічних та морських споруд, опалубках, у той же час дисперсну арматуру типу ровінгу більш раціонально використовувати у теплоізоляційних фібробетонах. [193-199].

Таким чином, аналіз літературних даних та досвід виробництва показують, що для виготовлення силікатних волокон необхідний підбір багатокомпонентних шихт в залежності від типу та призначення волокон та виробів на їх основі.

### **1.3 Висновки до розділу та постановка завдань дослідження**

Аналіз літературних даних та досвід виробництва показують, що для виготовлення силікатних волокон необхідний підбір багатокомпонентних шихт в залежності від типу та призначення волокон та виробів на їх основі.

Придатність гірських порід для виробництва волокон визначається комплексом таких властивостей як однорідність мінералогічного складу, відсутність включень тугоплавких мінералів, здатність утворювати гомогенний розплав при температурах (1400-1450) °С (при типових технологіях із використанням газових печей); температурна залежність в'язкості розплаву; температура верхньої межі кристалізації, температурний інтервал виробки

волокон. Фізико-хімічні властивості розплавів гірських порід залежать від концентрації та співвідношення основних розплавоутворюючих оксидів. Розповсюджені на території України гірські породи типу базальту, амфіболіту та діабазу мають відносно низькі температури плавлення. Це дає можливість їх використання для виробництва волокон по спрощеній технологічній схемі без підготовки шихти. Плавлення цих порід відбувається без стадій силікато-, склоутворення та висвітлення.

Властивості силікатних (базальтових) волокон визначаються головним чином наявним складом оксидів та їх кількістю, геометрією волокон та умовами їх отримання. Широкий відсотковий діапазон оксидів, які складають гірські породи, таких як  $\text{SiO}_2$  (47,0 – 57,0);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (12,0 – 18,0);  $\text{CaO}$  (6,0 – 12,0);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2,0 – 6,0);  $\text{FeO}$  (3,0 – 11,0);  $\text{MgO}$  (3,0 – 8,0);  $\text{N}_2\text{O}$  (2,0 – 4,0);  $\text{K}_2\text{O}$  (1,0 – 2,0);  $\text{Pb}_2\text{O}_5$  (1,0 – 2,0);  $\text{TiO}_2$  (1,2 - 2,0); а також  $\text{Mn}$  (0,1 – 0,2);  $\text{SO}_3$  (0,01 – 0,4);  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (0,3 – 1,2);  $\text{ZnO}$  (0,05 – 1,0), значно ускладнює виявлення ролі і вкладу кожного з цих компонентів на фізико-хімічні властивості (поверхневий натяг, в'язкість, міжфазну взаємодію розплавів з тугоплавкими матеріалами різної природи, умови твердіння) і, як наслідок, на розробку сучасної керованої технології виготовлення волокон з природних багатоконпонентних силікатних систем (наприклад, гірських порід типу базальтів) та одержання волокнистих матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями. Але при цьому не завжди враховується можливість коригування складу гірської породи іншими компонентами, котрі могли б значно поліпшити фізико-хімічні властивості стекол та волокон.

Незважаючи на можливе збільшення вартості вихідної сировини з урахуванням коригуючих добавок, за рахунок збереження енергоресурсів, підвищення продуктивності та покращення якості, в подальшому, може бути зменшена собівартість одержаних волокон та матеріалів на їх основі. У вирішенні цієї задачі актуальним є виявлення впливу оксидів в багатоконпонентних силікатних системах, правильного вибору технологічних

параметрів виробництва за рахунок регулювання температур та швидкості протікання процесів на фізико-хімічні властивості волокон.

Останнім часом у вітчизняній літературі, а також закордонній періодичній пресі зазнали актуальності та опубліковані роботи по використанню мінеральних волокон для армування бетонних та гіпсоцементних виробів і конструкцій, в яких показана висока ефективність скловолокнистої арматури вже в перші строки твердіння. Композиційні матеріали на основі неорганічних в'язучих і мінеральних або синтетичних волокон дістали світове поширення і відомі під різними, у тому числі фірмовими, назвами: склофіброцемент, склоцемент, склобетон, склофібробетон – в Україні та Росії, Elkalite – у Великобританії, Dribond – в Австрії, GRC – у Нідерландах, Dossolan – у Франції.

Разом з тим немає однієї думки стосовно питань стійкості системи цементний камінь – мінеральне волокно протягом часу. При використанні скляних волокон в армуванні цементного каменю необхідна стійкість волокон до вапна та інших продуктів гідратації цементу, достатня міцність та зчеплення з цементним каменем.

Хімічна стійкість скляних волокон (в тому числі і базальтових) визначається стійкістю скла, з якого вони виготовлені. Для волокон лише характерна більш високорозвинена поверхня порівняно з масивним склом та більш інтенсивне руйнування. Окрім того, поверхневий шар промислових базальтових волокон завжди має дефекти структури: тріщини, мікро дефекти, подряпини та ін.

Дослідження показали, що однією з причин корозії скловолокон є вилугування кремнійкисневого каркасу в поверхневих шарах волокон водними розчинами лугів та кислот. Виникнення такої проблеми потребує розробки більш лугостійких стекел та волокон і методів захисту їх від вказаних видів руйнувань.

Дослідження можливості застосування  $ZrO_2$  та циркону ( $ZrSiO_4$ ) в скловиробництві як складової частини склоутворюючих оксидів та глушителя

показали, що поведінка  $ZrO_2$  в стеклах визначається як індивідуальною природою самого оксиду так і співвідношенням його з іншими компонентами: збільшення вмісту  $ZrO_2$  і  $TiO_2$  в стеклах супроводжується значним збільшенням їх густини, показника заломлення, температури початку розм'якшування, хімічної стійкості та незначним зниженням коефіцієнту термічного розширення.

Збільшення показників хімічної стійкості стекол завдяки вмісту  $TiO_2$  і  $ZrO_2$  зумовлює можливість застосування волокон із силікатних розплавів основного складу в композиційних матеріалах різного призначення.

Базальтове волокно застосовується як основа текстильних виробів, для виготовлення композиційних конструкційних матеріалів у галузі машинобудування, які працюють в умовах підвищених вібрацій (у вигляді базальтових тканин, базальтових ровінг); для виготовлення фільтрувальних матеріалів при очищенні газів від пилу і промислових стоків. В автомобілебудуванні вироби з базальтових волокон представлені матеріалами для виробництва панелей, прокладок, екранів, пластиків.

Перспективним є застосування базальтових тканин, сіток прутків у вигляді композиційних матеріалів, стійких до впливу морської води.

Окрім антикорозійних, теплоізоляційних властивостей, звукопоглинання і низького поглинання вологи, базальтові волокна характеризуються високою термостійкістю, забезпечуючи широке застосування в різних температурних умовах. Базальтове волокно має переваги перед скляним волокном з точки зору безпеки навколишнього середовища при виготовленні [3; 200].

Однак, ще досить мало розвинені підходи до надійного підвищення лугостійкості волокна з гірських порід типу базальтів, ефективні методи синтезу нових складів композитної сировини та ін.. Вибір модифікуючих добавок в розплави гірських порід, вивчення їх впливу на характеристики розплавів та властивості отриманих волокон все ще залишається актуальною проблемою.

Реалізація одержаних результатів дозволить створити композиційні матеріали з підвищеними експлуатаційними характеристиками та розширити сферу їх застосування.

Також в літературі багато даних по складам, будові і властивостям алюмоборосилікатних стекол і волокон, однак відсутні дані по дослідженню розплавів, стекол і волокон з базальтових гірських порід з добавками оксиду бору.

Дослідження властивостей базальтових волокон з розплавів гірських порід, модифікованих натуральним  $B_2O_3$ , технологічних параметрів їх отримання і армування ними бетонів актуальні для створення матеріалів захисту від  $\gamma$ -випромінювання.

## РОЗДІЛ 2

### ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ, ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОЛОКОН

#### 2.1 Обґрунтування вибору об'єктів досліджень

Технічний прогрес потребує необхідності створення матеріалів з малою густиною, підвищеними температурними та фільтрувальними властивостями. Цим вимогам в певній мірі відповідають волокна з сировини гірських порід базальтоподібного складу. Перспективність розвитку виробництва та застосування продукції на основі гірських порід зумовлена також великими запасами сировини по всій земній кулі.

Науково-технічною інформацією підтверджена важливість впливу мінерального та хімічного складу гірських порід і штучних силікатних систем на властивості волокон та технологію їх отримання.

Базальти – вулканічні гірські породи („кайнотипові”), з незмінними мінералами, що утворилися в результаті екструзії на поверхні Землі з остиглої магми. Завдяки досить швидкому остиганню - переходу з розплавленого стану в твердий з жорсткими та пружними зв'язками вони мають невеликі за розміром кристали, що утворюються з дрібних зерен основного плагіоклазу – (30–45) мас. %, піроксену – (20–40) мас. %, бурого скла – (5–15) мас. %, магнетиту – (10–18) мас. % та ін.

Мінералогічний склад визначає однорідність, наявність тугоплавких включень, ступінь гомогенності і, частково кристалізаційних характеристик розплаву. Фізико-хімічні властивості розплавів гірських порід за умови однорідності мінералогії та гомогенності залежать від концентрації основних розплавоутворюючих оксидів. Ці фактори впливають на в'язкість, температуру межі кристалізації і є найбільш важливими фізико-хімічними властивостями

розплавів. Густина, поверхневий натяг та змочування матеріалу фільтрального живильнику розплавом мають другорядне значення. В'язкість розплавів гірських порід залежить від хімічного складу сировини і є базисом для підрахунку кислотно-основних показників, які характеризують структурні особливості системи.

Експериментально встановлено, що для гірських порід магматичного походження „основного” типу, які придатні для отримання волокон характерний мінералогічний склад: **залізо-магнезіальні силікати – (50-52) мас. %** – піроксени (з структурною формулою  $R_2[Si_2O_6]$ , де R – Mg, Fe, Ca, Al, Na, в основному представлені мінералами – авгітом  $Ca(Mg,Fe,Al)[(Si,Al)_2O_6]$ , енстатитом  $Mg_2[Si_2O_6]$  і гіперстеном  $(Fe,Mg)_2[Si_2O_6]$ ) та олівіні (з структурною формулою  $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ , де атоми Mg, Fe ізоморфно заміщають один одного, хімічний склад: MgO – (45-50) мас. %, FeO – (8-20) мас. %, Ni – (0,01-0,3) мас. %, Co – (0,001-0,01) мас. %); **алюмосилікати – (41-43) мас. %** – плагіоклази (у вигляді ізоморфного ряду альбіту  $Na[AlSi_3O_8]$  і анортити  $Na[Al_2Si_2O_8]$ , хімічний склад  $SiO_2$  – (43-68) мас. %,  $Al_2O_3$  – (19-36) мас. %, CaO – (0-21) мас. %,  $Na_2O$  – (0-10,8) мас. %, спостерігаються включення K та Fe); **магнетити, скловидні речовини та рудні мінерали – (6 – 9) мас. %** .

Середній хімічний склад досліджуваних гірських порід знаходиться в межах, мас. %:  $SiO_2$  – (48 - 49),  $Al_2O_3$  – (12 - 14),  $(Fe_2O_3 + FeO)$  – (10 - 13,5),  $TiO_2$  – (1,0 - 1,6), MnO – 0,25, CaO – (7,5 - 8,1), MgO – (5,9 - 6,71),  $K_2O + Na_2O$  – (2,7 - 3,81),  $SO_3$  - 0,03, в.п.п. – (2,7 - 3,81).

Аналіз літературних джерел та деякі дослідження вказують можливість застосування  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$  (можливо циркону, концентрату цирконію, ільменіту, борного ангідриду) в скловиробництві як складової частини склоутворюючих оксидів. Поведінка його в стеклах визначається як індивідуальною природою самого оксиду так і співвідношенням його з іншими компонентами.

Ідея досліджень – провести систематичні дослідження впливу  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$  на властивості алюмосилікатних розплавів гірських порід, а саме гірські



породи –  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$  в порівнянні з штучно синтезованими. Відомо, що поля склоутворення збільшуються зі збільшенням радіусу катіону лужноземельного оксиду (від магнієвої системи до барієвої), в безлужних системах  $RO - SiO_2 - ZrO_2$  склоутворення обмежене за рахунок малої розчинності діоксиду цирконію в силікатних розплавах. Результати науково-дослідних робіт по даній проблемі обмежені, а випадки використання гірських порід відсутні, і тому представляють інтерес для постановки задачі.

Перспективним напрямком є коригування складу базальту іншими компонентами, які сприяють поліпшенню фізико-хімічних властивостей волокон та отриманню композиційних матеріалів, наділених додатковими характеристиками або новими властивостями.

## 2.2 Характеристика вихідних матеріалів

В даній роботі як основні об'єкти досліджень використано матеріали:

- гірські породи основного складу різних родовищ, які відповідають вимогам по хімічному складу, приведеним в табл. 1.1;
- розплави із гірських порід, де кінцева температура плавлення всіх мінералогічних складових не перевищує в однокомпонентному виді  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- розплави із гірських порід із штучним додаванням цирконію, титану та бору у вигляді  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$  (цирконію діоксиду (таблиця 2.1), цирконового концентрату (таблиця 2.2), титану оксиду (таблиця 2.3), ільменіту (таблиця 2.4) борного ангідриду (рис.2.1, таблиця 2.5));
- скло із вищевказаних розплавів, отримане при різних температурах плавлення;
- алюмосилікатне, алюмоборосилікатне скло та волокна з них, кількісний склад яких приведено в таблиці 2.6, а також основні склоутворюючі оксиди:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ; (для порівняння результатів);

- волокна на основі вищевказаних масивних стекел, отримані методами однофільєрного витягування (з різним діаметром отвору фільєри при різних температурах) та роздуванням;

- склобазальтоцементні композиції на основі неорганічних в'язучих та склобазальтових волокон;

- матеріал матриці в вигляді цементного тіста нормальної густини, цементного тіста з В/ц у відповідності до В/ц досліджуваних композицій та цементно-піщані розчини нормальної консистенції (для порівняння результатів);

- портландцемент марки 400 по ГОСТ 10178-85;

- глиноземистий цемент марки 500 по ГОСТ 11052-74;

Хімічний склад цирконію діоксиду (ТУ У 14-10-021-99), цирконового концентрату (ТУ У 14-10-015-98), титану оксиду, ільменіту; борного ангідриду представлений в таблицях 2.1-2.4.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад та характеристики цирконію діоксиду

Речовина	Вміст, %	
	Гарантований	Типовий
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub> min	99	99,3
SiO <sub>2</sub> max	0,2	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> max	0,05	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> max	0,1	0,03 - 0,05
CaO max	0,05	< 0,01
MgO max	0,02	< 0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> max	0,15	< 0,14
TiO <sub>2</sub> max	0,15	< 0,07
SO <sub>3</sub> max	0,18	< 0,18
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O max	0,02	< 0,02
в.п.п. max	0,5	< 0,5

Таблиця 2.1 – Хімічний склад та характеристики цирконію діоксиду (продовження)

<p>Розмір часток вихідного матеріалу, зерна мкм:          90 % &lt; (25-30); 50 % &lt; (12-15); 10 % &lt; (4-5);          Насипна маса – (2300-2550) кг/м<sup>3</sup>;          Твердість за мінеральною шкалою – 6,5;          Густина – 5,56 г/см<sup>3</sup>.</p>
--

Таблиця 2.2 – Хімічний склад та характеристики цирконового концентрату

Найменування елементів	Склад, %
Масова доля суми цирконію діоксиду та гафнію діоксиду, не менше	65
Масова доля оксиду кремнію, не більше	34
Масова доля оксиду заліза, не більше	0,09
Масова доля титану оксиду, не більше	0,3
Масова доля оксиду алюмінію, не більше	1,8
<p>Твердість за шкалою Мооса – (7-8);          Насипна густина – (4,3-4,8) г/см<sup>3</sup>;          Розмір часток вихідного матеріалу – &lt; 0,063 мм;          Вологість, не більше 0,5 %.</p>	

Таблиця 2.3 – Хімічний склад та характеристики диоксиду титану рутильної модифікації

Характеристика	Одиниця виміру	Показник
Вміст $TiO_2$	%	94
Вміст $Al_2O_3$	%	5,0
Вміст $ZrO_2$	%	1,0
Густина речовини	кг/л	4,0
Насипна густина	кг/л	0,76
Диспергація	мкм	10
pH водної витяжки	-	7,5
Середній розмір часток	мкм	0,19
Температура плавлення: 1855 °С; Густина: (3,9- 4,3) г/см <sup>3</sup>		

Таблиця 2.4 – Хімічний склад та характеристики ільменіту (метатитанату заліза  $FeTiO_3$ )

Найменування елементів	Склад, %
Вміст $TiO_2$	52,65
Вміст $FeO$	47,34
Склад непостійний; $Fe^{2+}$ ізоморфно заміщається $Mg^{2+}$ та $Mn^{2+}$	
Температура плавлення ільменіту – 1400 °С; Твердість за шкалою Мооса – (5-6); Густина – (4,7-4,8) г/см <sup>3</sup> .	



Рисунок 2.1 – Модифікатор борний ангідрид (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Таблиця 2.5 – Характеристики борного ангідриду

Найменування елементів	Склад, %
Вміст B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99
Температура плавлення борного ангідриду – 480 °С; Густина – 1,85 г/см <sup>3</sup> ;	

Таблиця 2.6 – Хімічний склад деяких стекол, мас %

Основні компоненти	Алюоборо-силікатне скло (тип Е)	Алюмо-силікатне скло	Алюмо-силікатне скло з пісків
SiO <sub>2</sub>	53,0	73,0	61,95
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,0	2,5	9,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	-	1,0
FeO	-	-	2,77
CaO	17,0	9,5	16,9
MgO	4,0		3,82
MnO	-	-	0,06
Na <sub>2</sub> O	0,2	13,5	1,93
K <sub>2</sub> O	0,1	1,0	1,7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0,1

### 2.3 Методи одержання розплавів, стекел та волокон з гірських порід

Розплави з гірських порід отримували у високотемпературних лабораторних печах при температурах (1450-1500) °С (рис.2.2) та 1600 °С (рис.2.3), а також в промисловій індукційній печі підприємства «Магма Індустрія» в м.Кастополь при більш високих температурах (2400-2600) °С (рис.2.4).

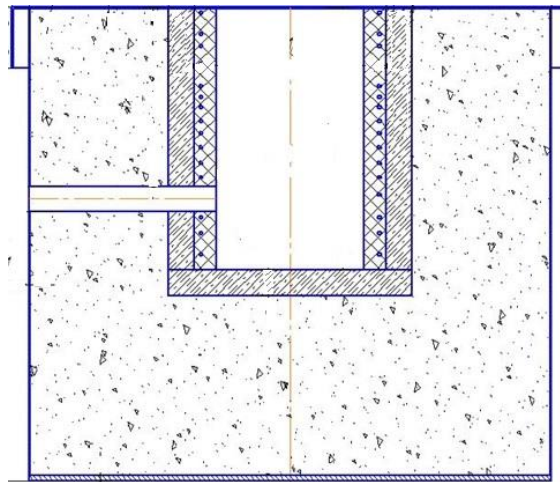


Рисунок 2.2 – Високотемпературна лабораторна піч із граничною температурою застосування 1500 °С

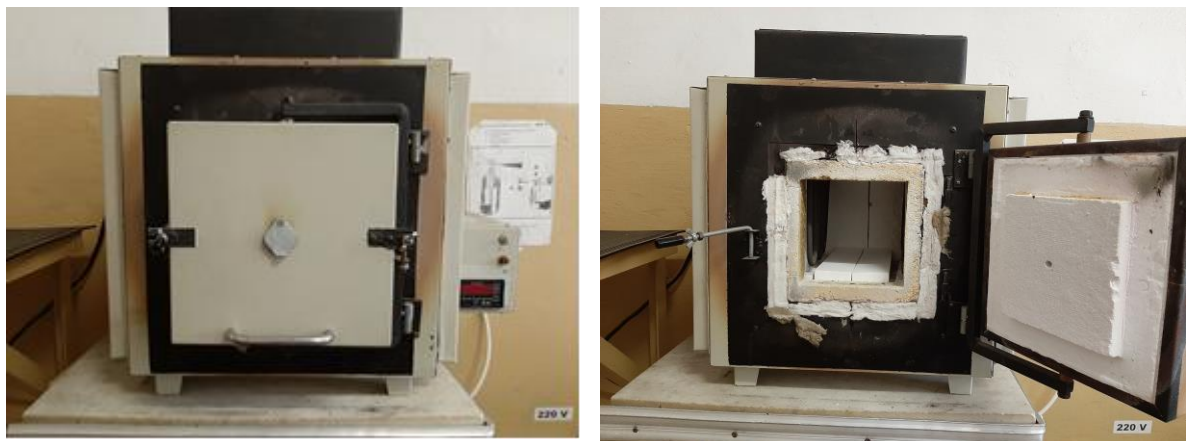


Рисунок 2.3 – Високотемпературна лабораторна піч із граничною температурою застосування 1600 °С



Рисунок 2.4 – Індукційна піч для плавлення гірських порід

Модифіковані стекла із гірських порід із добавками оксиду титану  $TiO_2$  отримували у високотемпературних лабораторних печах при температурах 1450-1600 °С (рис. 2.1-2.2) з витримкою при даній температурі 5 годин.

Розплави вихідних стекол отримували у високотемпературних лабораторних печах при температурах 1450-1600 °С (рис. 2.1-2.2) , а також в промисловій індукційній печі при температурах 2400-2600 °С (рис. 2.3). Модифіковані стекла із розплаву андезіто-базальту і оксиду цирконію отримували в лабораторних умовах шляхом витримки розплаву при температурі 1600 °С протягом 10-18 годин (в залежності від кількості добавки  $ZrO_2$ ). Для фіксування аморфного склоподібного стану розплав виливали в холодну воду. Для складу №4 та 5 на стінках тигля спостерігався осад білого кольору (нерозплавлений оксид цирконію).

Синтезовані стекла використовували для отримання неперервних та штапельних волокон методом витягування на лабораторній установці (рис. 2.9) із діаметром фільтри 2,2 мм при швидкості витягування неперервного волокна 1580 м/хв., грубого – 5 м/хв., для отримання штапельних волокон використано



пристрій для роздування первинного волокна.

Супертонкі штапельні волокна отримували в промислових умовах на промисловій індукційній печі (рис. 2.3)) методом роздуву розплаву високошвидкісними турбулентними потоками повітря.

Одержання шихти для стекол з добавками борного ангідриду проводили в два етапи: спочатку отримували стекла з андезито-базальту, які потім подрібнювали до фракції з розміром частинок (1-2) мм і ретельно перемішували з подрібненим до розміру (2-4) мм борним ангідридом.

Отримання розплавів скла з андезито-базальту та шихт із добавками борного ангідриду і визначення їх кристалізаційних властивостей по температурі верхньої межі кристалізації проводили з використанням лабораторної високотемпературної (до 1500 °С) печі (рис.2.2) [178; 201-202].

Для отримання стекол розплави шихт «загартовували» у воду. Різке охолодження необхідне для збереження склоподібного стану, тобто запобігання кристалізації, що важливо для отримання однорідного скла.

## 2.4 Методи досліджень

Дослідження проводили на спеціально підготовлених зразках сировини гірських порід основного складу, розплавах, масивному склі та отриманих зразках волокон.

Для найбільш повного визначення хімічного складу досліджувані проби гірських порід, масивного скла та волокон розтирали в агатовій ступці при нормальних умовах.

При виконанні роботи використані методи досліджень:

гірських порід:

- мінералогічний склад визначався в прозорих шліфах на поляризаційному мікроскопі при збільшенні 350<sup>x</sup>;
- 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”;

розплавів:

- густини розплавів проводились методом гідростатичного зважування платинової кульки [203],
- температурна залежність, зсувна в'язкість – методом ротаційного високотемпературного віскозиметру Маргуліса-Воларовича (рис.2.5);

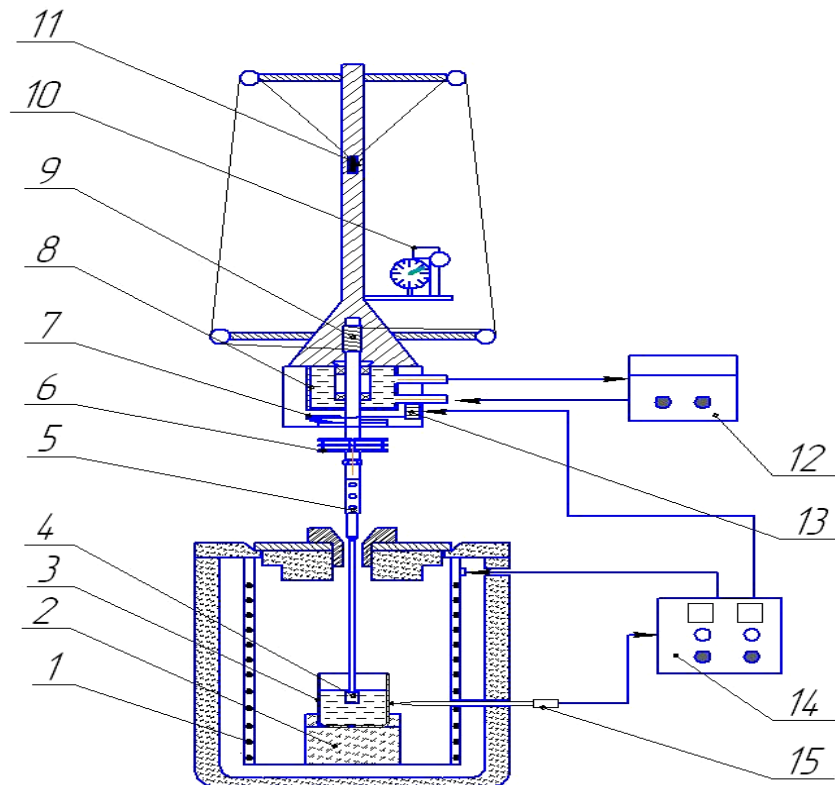


Рисунок 2.5 – Блок-схема установки визначення динамічної в'язкості розплавів: 1 - спіраль електропечі; 2 - підставка;

3 - тигель з розплавом (зовнішній циліндр);

4 - пестик (внутрішній циліндр); 5 - утримувач пестика;

6 - радіатор; 7 - тормоз (блокування обертання);

8 - холодильник; 9 - катушка з ниткою;

10 - мікрометричний пристрій; 11- груз(наважка);

12 - термостат; 13 - реле відключення;

14 - блок управління; 15 – термопара

Метод вимірювання є відносним [204-205]. В його основу покладено ротаційний спосіб. Було проведено градування по еталонному склу К-15 і в'язким рідинам ПМС-500 і ПМС-1000. Відносна похибка вимірювання при довірчій ймовірності  $P = 0,95$  становить 6 %. У точках вимірювання розплав ізотермічно витримувався протягом 0,5 години.

- кристалізаційна здатність оцінювалась по температурі верхньої межі кристалізації – методом загартування [178; 206];

Основним принципом цього методу є припущення що в процесі інтенсивного охолодження в склі зберігається стан, надбаний ним при заданій температурі витримки (виявленої додаткової кристалізації скла не відбувається). Для визначення технологічних параметрів отримання волокон досліджували кристалізаційну здатність з розплаву зверху-вниз. Зразки стекол на платиново-родієвій підложці поміщали в електричну піч і витримували при температурі 1450 °С протягом 30 хв. При цьому майже повністю зникали дефекти скла, що виникають в процесі його отримання (кристали, пухирі повітря, адсорбційна та хімічно зв'язана вода), які впливають на кристалізаційні властивості. Потім температуру знижували до заданої і витримували зразки протягом двох годин. Різко охолоджені водою до 20 °С стекла вивчали під оптичним мікроскопом.

- величину поверхневого натягу розплаву визначали з використанням методу найбільшого тиску у бульбашці [207], який полягає у тому, що у тигель 3 з розплавом (рис. 2.6), величину поверхневого натягу якого ми визначаємо, занурюється калібрований капіляр 4 радіусом  $r$ , виготовлений із хімічно-інертного по відношенню до розплаву матеріалу (в нашому випадку – платиново-родієвий сплав), через який під деяким тиском  $p$  вдувається повітря. Числове значення поверхневого натягу  $\sigma$  може бути визначене із залежності [207-208]:

$$\Delta P_m = \frac{2\sigma}{r} + g\rho h$$

де  $\Delta P_m$  – тиск в капілярі, що відповідає максимальному діаметру бульбашки;  $g$  – прискорення вільного падіння;  $\rho$  – густина розплаву;  $h$  – висота стовпа розплаву над нижнім зрізом капіляра;

- для визначення характеристик поверхні твердого тіла, застосовували явище змочування, яке виражається величиною крайового кута змочування на межі розділу фаз. Змочуваність досліджували шляхом прямих спостережень методом «лежачої» краплі на високотемпературному мікроскопі (рис.2.7);

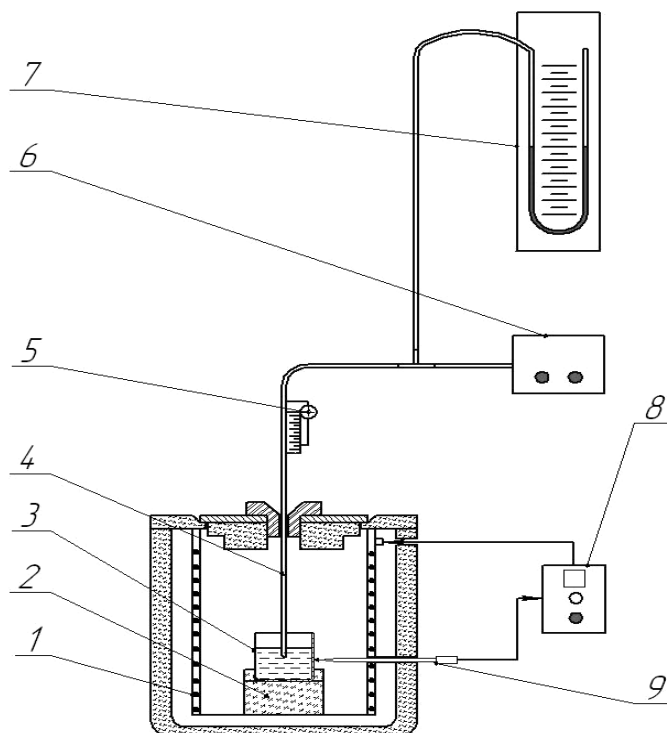


Рисунок 2.6 – Установа визначення поверхневого натягу розплавів: 1 – спіраль електропечі; 2 – підставка; 3 – тигель з розплавом; 4 – капіляр; 5 – мікрометричний пристрій; 6 – мікрокомпресор; 7 – U-подібний манометр; 8 – блок управління; 9 – термопара

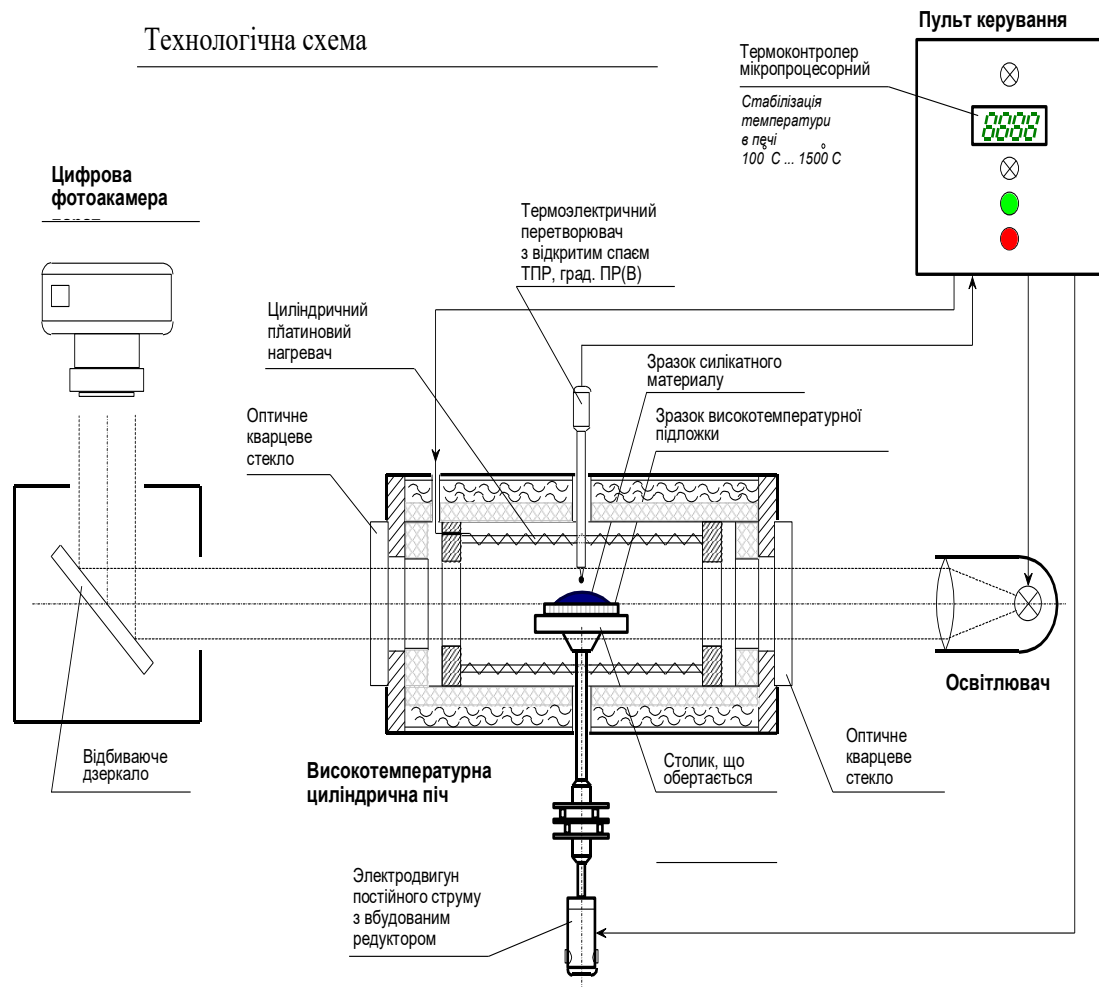


Рисунок 2.7 – Схема установки визначення крайових кутів змочування

Під час розгляду контактної взаємодії твердого тіла з розплавом одним із основних кількісних методів досліджень є вивчення змочування поверхні твердого тіла розплавом.

При контакті розплаву (рідини) з поверхнею твердого тіла враховують сили взаємодії між молекулами рідини та твердого тіла і можливі два випадки:

- сили взаємодії між молекулами рідини більші ніж сили взаємодії між молекулами рідини та твердого тіла;
- сили взаємодії між молекулами рідини менші ніж сили взаємодії між молекулами рідини та твердого тіла.

У випадку силікатного розплаву на підложці межують три речовини, система приймає конфігурацію, що відповідає мінімуму сумарної енергії.

Рівновага в трьохфазній системі «рідина-тверде тіло-газ», визначається рівністю сил поверхневого натягу [209-210]. На рис. 2.8 показана межа трьох фаз.

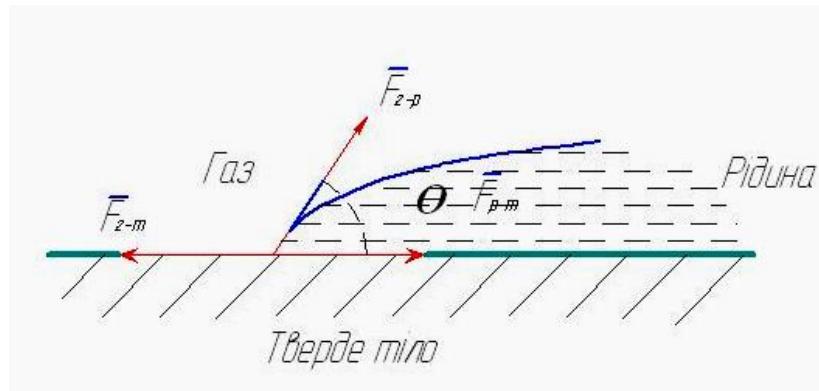


Рисунок 2.8 – Схема межі трьох фаз при контакті розплаву з фільтрною пластиною

Показником змочування розплаву на металічній поверхні є крайові кути змочування  $\theta$  (рис. 2.8)

Умови рівноваги записують як рівність проекцій

$$\Delta l \cdot \sigma_{m-g} = \Delta l \cdot \sigma_{m-p} + \Delta l \cdot \sigma_{p-g} \cos \theta, \quad (2.1)$$

де  $\sigma_{m-g}$ ,  $\sigma_{m-p}$ ,  $\sigma_{p-g}$  – поверхневий натяг на межі тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина, рідина – газ, а кут  $\theta$  між дотичною до поверхні твердого тіла та поверхні рідини – крайовий кут, що визначається співвідношенням:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{m-g} - \sigma_{m-p}}{\sigma_{p-g}}, \quad (2.2)$$

Крайовий кут визначається тільки при умові:

$$\frac{|\sigma_{m-g} - \sigma_{m-p}|}{\sigma_{p-g}} \leq 1, \quad (2.3)$$

Якщо ця умова не виконується – відсутня рівновага на межі речовин.

За умови

$$\sigma_{m-g} > \sigma_{m-p} + \sigma_{p-g}, \quad (2.4)$$

рідина необмежено розтікається по металевій поверхні – наступає повне змочування ( $\theta = 0$ );

за умови

$$\sigma_{m-p} > \sigma_{m-g} + \sigma_{p-g}, \quad (2.5)$$

- повне незмочування ( $\theta = \pi$ ).

Крайовий кут пов'язаний з величиною поверхневого натягу  $\sigma$  залежністю [211]:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{m-g} - \sigma_{m-p}}{\sigma_{p-g}}, \quad (2.6)$$

де:  $\sigma_{m-g}$  – величина поверхневого натягу на межі тверде тіло – газ;

$\sigma_{m-p}$  – величина поверхневого натягу на межі тверде тіло – рідина;

$\sigma_{p-g}$  – величина поверхневого натягу на межі рідина – газ.

Як витікає з наведених формул на величину крайового кута змочування впливає величина поверхневого натягу на межі рідина – газ (повітря). Змочування поверхні збільшується зі зменшенням величини  $\sigma_{p-g}$ . Поверхневий натяг розплаву залежить від хімічного складу та температури;

- температурно-часові умови волокнутворення визначались на лабораторному однофільєрному стенді (рис.2.9) [212];

фізико-хімічні властивості стекол та волокон:

- міцність елементарних волокон при розтягу визначали на динамометрі вагового типу [213];
- 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;
- методом інфраструктурної спектроскопії та методом рентгено-фазового аналізу вивчались молекулярна та кристалічна будова;
- методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту вивчалась капілярно-пориста структура;
- структура досліджувалась методом електронної спектроскопії.

Міцність базальтового волокна на розрив визначали на динамометрі вагового типу за ГОСТ 6943.5-71. Волокна наклеювали на спеціально виготовлені паперові рамочки. Діаметр волокна вимірювали під мікроскопом за допомогою окулярного мікрометра з ціною поділок 0,2 мкм. Затискна довжина волокна складала 10 мм. Рамочки з волокном закріплювали в затискачах динамометру і перед визначенням міцності на розрив бокові сторони перерізували. Знаючи розривне навантаження  $P$  та площу поперечного перерізу волокна  $S$ , визначали міцність на розрив  $\sigma_p$  як середнє арифметичне значення 70 проведених дослідів.

$$\sigma_p = \frac{P}{S}, \text{ (кг/мм}^2\text{)} \quad (2.7)$$

Деривотографічний аналіз використовується з метою ідентифікації новоутворень в системі. Результати деривотографічного аналізу дозволяють дати оцінку складу та структурі новоутворень в системі шляхом термічного аналізу 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. В основу його покладено сумісне використання диференційно-термічного і термогравіметричного аналізів. Деривотографічний аналіз базується на вимірюванні енергії системи в процесі нагріву. Фізичні і хімічні процеси, які протікають з поглинанням або виділенням тепла, на неперервній диференційній кривій виражаються серією відповідних ендотермічних і екзотермічних ефектів [19]. Термогравіметричний метод аналізу (ТГ) полягає в зміні маси досліджуваної речовини при нагріві і вказує на показники хімічних перетворень в досліджуваних матеріалах, а також доповнює диференційно-термічний аналіз, так як криві втрати маси дають нову інформацію і допомагають більш точно охарактеризувати кількісну сторону процесів, що відбуваються в матеріалі. Комплексний термічний аналіз проводили на деривотографі ОД-102.

Рентгенофазовий аналіз дозволяє вказувати на будову речовини, що визначає основні властивості досліджуваного матеріалу. Суть аналізу полягає у



вивченні дифракційної картини, отриманої при відбиванні рентгенівських променів атомними площинами в структурі кристалів [19]. В роботі використаний метод порошків.

Аналіз проводиться на дифрактометрі ДРОН-3 при таких параметрах:  $Rt - Cu$ , фільтр  $Ni$ ,  $I = 20$  мА,  $U = 40$  кV,  $W = 2^\circ$  в  $1$  в діапазоні від  $5$  до  $68^\circ$ . Ідентифікація відбувається за допомогою довідника та картотеки.

В роботі використаний метод інфрачервоної спектроскопії, який дозволяє встановити наявність в даній речовині окремих структурних або функціональних груп атомів і їх відносну кількість [19]. ІК-спектри знімалися на спектрофотометрі *Specord 75 J* і *UR-10* в спектральному інтервалі  $4000 \dots 400$   $cm^{-1}$ .

Метод електронної мікроскопії використаний для отримання рельєфної картини зображення структури породи, масивного скла, волокон та композитів.

Дослідження однорідності (ступеня гомогенізації) отриманих стекел, наявність кристалічної фази при визначенні кристалізаційної здатності, а також вимір діаметра неперервних волокон проводили на оптичному мікроскопі зі збільшенням  $\times 750 - \times 1000$ .

Мікроморфологічні дослідження зразків і кількісний мікроаналіз проводили на растровому електронному мікроскопі *Tescan Mira 3 LMU* (*Tescan*, Чехія) та енергодисперсійному спектрометрі *Oxford Instruments X-Max 80mm<sup>2</sup> SDD* (*Oxford Instruments*, Великобританія). Мікроморфологія зразків досліджувалась за допомогою реєстрації вторинних (детектори *SE* та *InBeam*) та пружно відбитих електронів (детектор *BSE*). Визначення елементного складу проводились в режимах *Point ID* та аналізатор програмного забезпечення *INCA*.

Для виявлення впливу теплової обробки на структуру волокон їх піддавали тепловій обробці у муфельній пічці з витримкою від  $15$  хв. до  $4$  годин у проміжку температур від  $100$  до  $700^\circ C$ .

З метою вивчення зміни поверхні волокон та іонного ресурсу об'єкту проводилася обробка волокон кислотами та лугами (HCl, NaOH) при кип'ятінні [214].

Капілярно-пориста структура визначалась методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на приладі ASAP 2000M, який являє собою високовакуумну мікробалансну техніку, якою керує комп'ютер. Методика вимірювання включає попереднє підготування зразків шляхом дегазації при  $10^{-3}$  мм рт. ст. Температуру, яка супроводжує дегазацію, вибирають з урахування властивостей матеріалу таким чином, щоб процес підготування не змінював властивостей зразка. Прилад розрахований на інтервал температур при дегазації у межах (15 - 400) °C. Час дегазації залежить від температури, яку використовують, і складає у середньому (10 - 36) годин. Підготовлений для вимірювання зразок переносять в вимірювальний порт приладу для аналізу, куди мікродозами подається газ-сорбат азот. У результаті сорбційного аналізу визначають залежність об'єму сорбованого зразком азоту від відносного тиску азоту при постійній температурі (-196 °C), тобто одержують, так звані, ізотерми сорбції, по яких виконують вище згадані необхідні розрахунки.

Для вивчення розподілення основних елементів в стеклах проведені дослідження на рентгенівському мікроаналізаторі Superprobe-733 (Jeol, Японія). Швидкість прискорення 25 кВ. Зразки для дослідження готувалися наступним чином. Спочатку корундові тиглі з розплавом розпилювали алмазним кругом на диски товщиною 3 мм. В зв'язку з тим, що зразки є діелектриками, на поверхню зразків стекло було нанесено покриття золота товщиною порядку 100 ангстрем.

Для вивчення структурних особливостей зразків проводилася зйомка поверхності зразків при різних збільшеннях в режимі вторинних електронів (SEI). Для вивчення хімічної неоднорідності і розподілення елементів проводилася зйомка в рентгенівських променях (X-ray) Al- $K_{\alpha}$ , Si-  $K_{\alpha}$ , Fe-  $K_{\alpha}$ .

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

### 2.4.1 Стенд дослідження волокноутворення та виготовлення волокна

Для вивчення волокноутворення в процесі витягування волокна (грубого, неперервного) із розплаву гірських порід використано універсальний стенд – лабораторну установку, схему якої представлено на рис.2.9.

Основними технологічними параметрами установки при одержанні волокон є:

- температура розплаву;
- рівень розплаву;
- діаметр філь'єри;
- лінійна швидкість витягування волокна;
- система роздування первинного волокна.

Від температури розплаву залежить в'язкість і поверхневий натяг, від рівня розплаву – гідростатичний тиск, від параметрів філь'єри (діаметр, довжина, товщина) та лінійної швидкості витягування волокна – діаметр волокна. Сукупність всіх вказаних параметрів визначає температурний інтервал формування. Фізико-механічні характеристики одержаних волокон також залежать від усіх перерахованих вище технологічних параметрів.

Мета універсального стенду – вивчення технологічних параметрів та їх взаємозв'язку при одержанні волокна з підготовлених досліджуваних проб (скло отримане на основі гірських порід або штучних силікатних систем).

Універсальний стенд забезпечує:

- плавний вивід плавильної печі на робочий режим;
- стабілізацію температури в печі в діапазоні 100 °С...1500 °С з точністю  $\pm 1^\circ\text{C}$ ;
- цифрову індикацію температури в печі в діапазоні 40 °С...1800 °С;
- визначення температури філь'єри і градієнта температури луковиці за допомогою оптичного пірометра ЭОП-66;

- динамічний вивід відеозображення луковиці на комп'ютер у вигляді відеофайлу у форматі \*.avi із узгодженням в часі з технологічними параметрами виробки;
- одержання фотографій луковиці у форматах \*.bmp чи \*.jpg із роздільною здатністю 640 x 480 після комп'ютерної обробки відеофайлу \*.avi.;
- друкування фотографій луковиці і вимірювання по них її геометричних розмірів;
- дослідження параметрів волокноутворення при діаметрах філь'єри 3,0; 2,6; 2,4; 2,2; 1,8; 1,6; 1,4; 1,2 мм;
- стабілізацію швидкості обертання бобіни, на яку намотується волокно, у діапазоні 100...6000 об/хв з точністю  $\pm 1$  об/хв при витягуванні елементарних волокон діаметром від 5 до 50 мкм;
- цифрову індикацію швидкості обертання бобіни з точністю 1 об/хв.;
- швидкий зсув елементарної нитки в зону намотування при старті і із зони намотування після досягнення необхідної кількості витків;
- вивчення механізму волокноутворення при зміні одного з основних технологічних параметрів виробки при стабілізації решти на заданому рівні, а також їх взаємозв'язку;
- дослідження впливу умов теплообміну в підфільєрній зоні;
- вивчення впливу дестабілізуючих факторів на формування волокна;
- проведення термічного загартування волокна в підфільєрній зоні;
- визначення швидкості загартування волокна і її впливу на структуру і дефектність базальтових волокон та їх фізико-механічних характеристик;
- спеціальний пристрій для отримання штапельних волокон методом роздування повітрям;

Основні вузли універсального стенду представлено на рис.2.9.

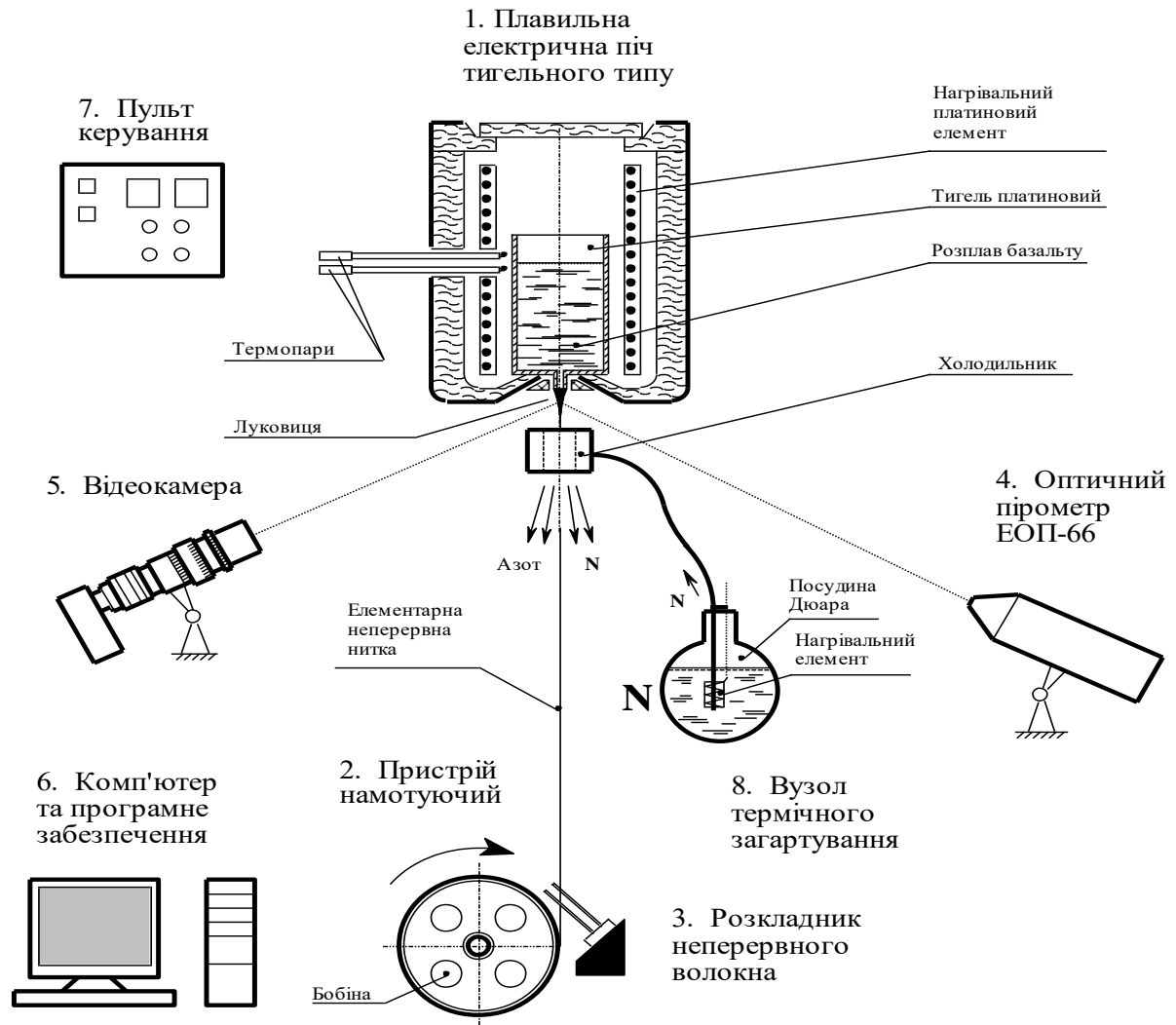


Рисунок 2.9 – Технологічна схема універсального станда для виготовлення неперервного волокна:

- плавильна електрична піч тигельного типу (поз. 1);
- пристрій для намотування (поз. 2);
- розкладник волокна (поз. 3);
- оптичний пірометр ЕОП-66 (поз. 4);
- відеокамери (поз. 5);
- комп'ютер і програмне забезпечення (поз. 6);
- пульт керування (поз. 7);
- вузол термічного загартування (поз. 8);

У печі передбачено встановлення 2-х платино-родієвих термопар ТПР (град. ПР(В)) без захисних чохлаів. Одна з них призначена для включення в контур стабілізації температури, інша – контрольна, розташовано спаї термопар у повітряному просторі печі, без контакту їх із розплавом і платиновим тиглем.

При зміні температури в печі необхідна витримка часу для стабілізації температури розплаву в тиглі протягом не менш 30 хв. після досягнення необхідної температури.

Для роздування та виготовлення штапельних волокон було проведено модернізацію універсального станду і використано пристрій для роздування первинного волокна. Загальну схему пристрою представлено на рис.2.10, а деталізацію робочої зони – на рис. 2.11. Видно, що лабораторний стенд із пристроєм виготовлення штапельних волокон включає: головку роздування; гнучкий рукав; контейнер ТВ; піддон; компресор пересувний малогабаритний.

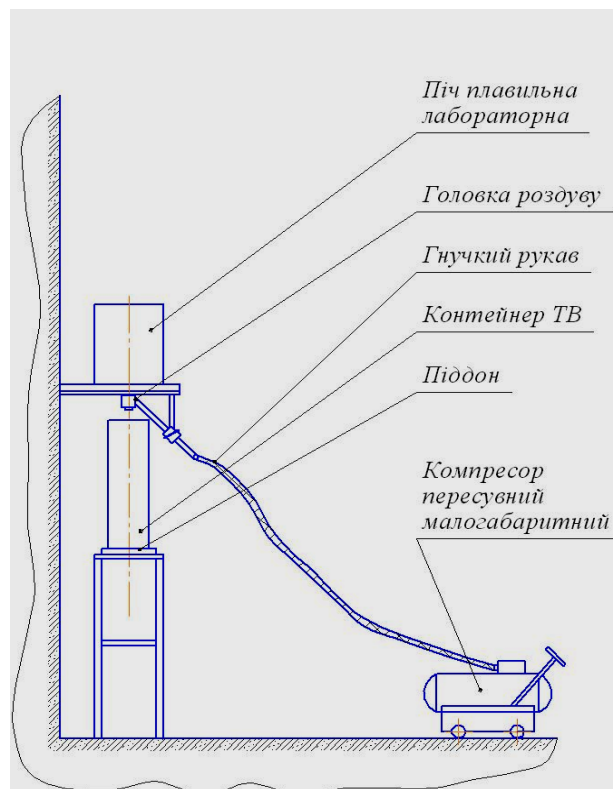


Рисунок 2.10 – Технологічна схема універсального станду з пристроєм для роздування первинного волокна та виготовлення штапельного волокна

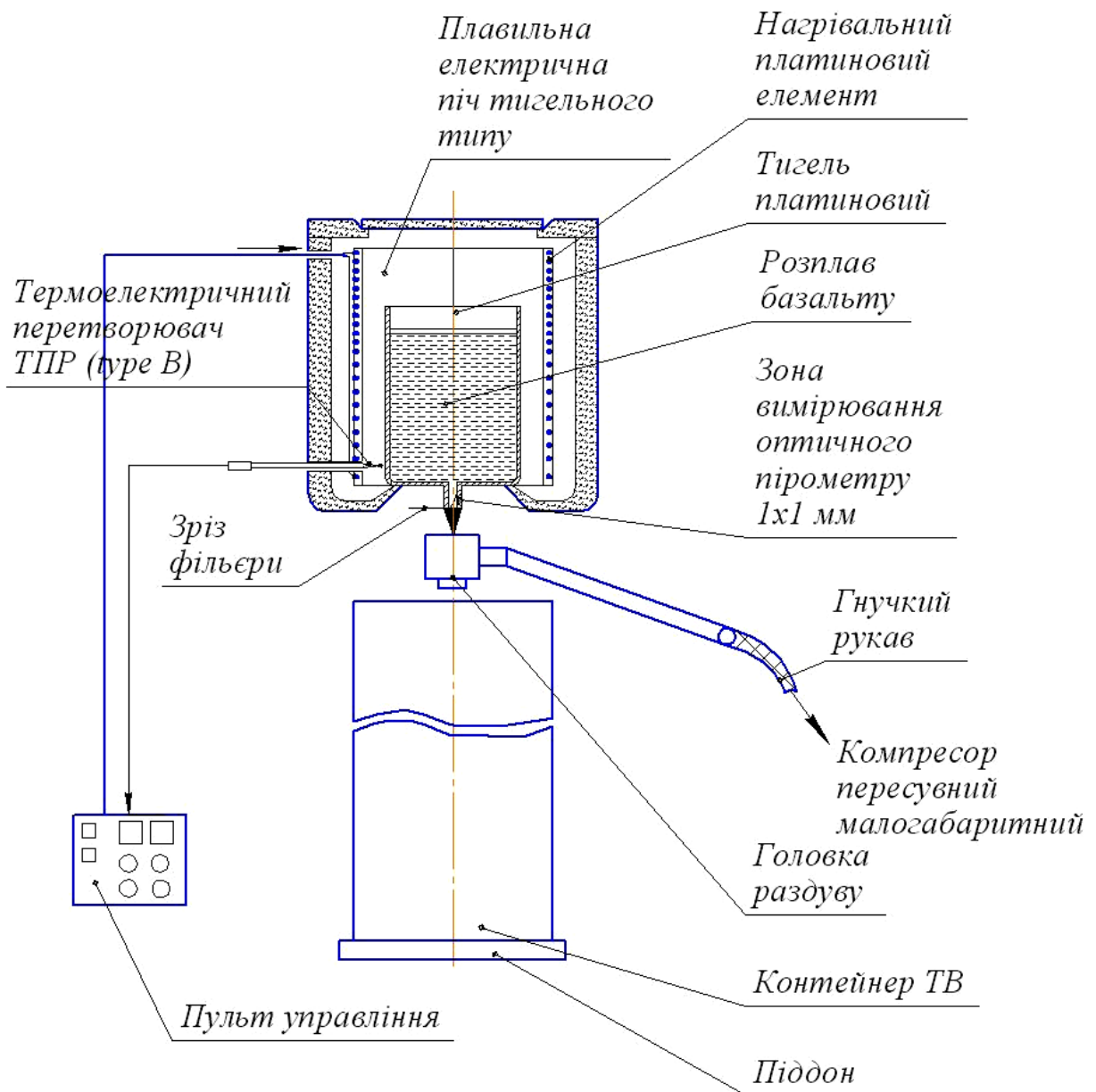


Рисунок 2.11 – Стенд лабораторний для отримання тонкого штапельного волокна

### РОЗДІЛ 3

## ВПЛИВ СКЛАДУ ГІРСЬКОЇ ПОРОДИ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ОТРИМАННЯ РОЗПЛАВІВ І СТЕКОЛ НА ПРОЦЕСИ ВОЛОКНОУТВОРЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРУ ВОЛОКОН

Для отримання волокон із відповідними характеристиками по міцності, хімічній і термічній стійкості необхідно використовувати гірські породи певного мінералогічного і хімічного складу та відповідні технологічні параметри виробки [3-7; 184; 215].

### 3.1 Мінералогічний склад гірських порід

З усіх магматичних гірських порід найпоширенішими є базальти. По своїй структурі базальти різноманітні: від повнокристалічних і навіть порівняльно грубозернистих до склоподібних (рис. 3.1). Породоутворюючі мінерали базальтів – це алюмосилікати (плагіоклази та ін.), ортосилікати, переважно магнію та заліза (піроксени та олівіни). Мінеральний склад гірських порід залежить від хімічного складу магми та умов її кристалізації, які визначають появу певних поліморфних модифікацій мінералів.

Компонентами при плавленні гірських порід магматичного походження є не складові частини мінералів – оксиди, а їх сполуки: авгіт, олівін, анортит та ін., які утворюються завдяки досить швидкому охолодженню – переходу із розплавленого стану в твердий із жорсткими та пружними зв'язками, вони мають невеликі за розміром кристали, що утворюються із дрібних зерен основного плагіоклазу – (30-45 %), піроксену – (20-40 %), бурого скла – (5-15 %), магнетиту – (10-18 %) та ін. (рис.3.2) [47, 48]. Ці сполуки при плавленні в процесі одержання рівноважного розплаву переходять із однієї фази в іншу [216-219].



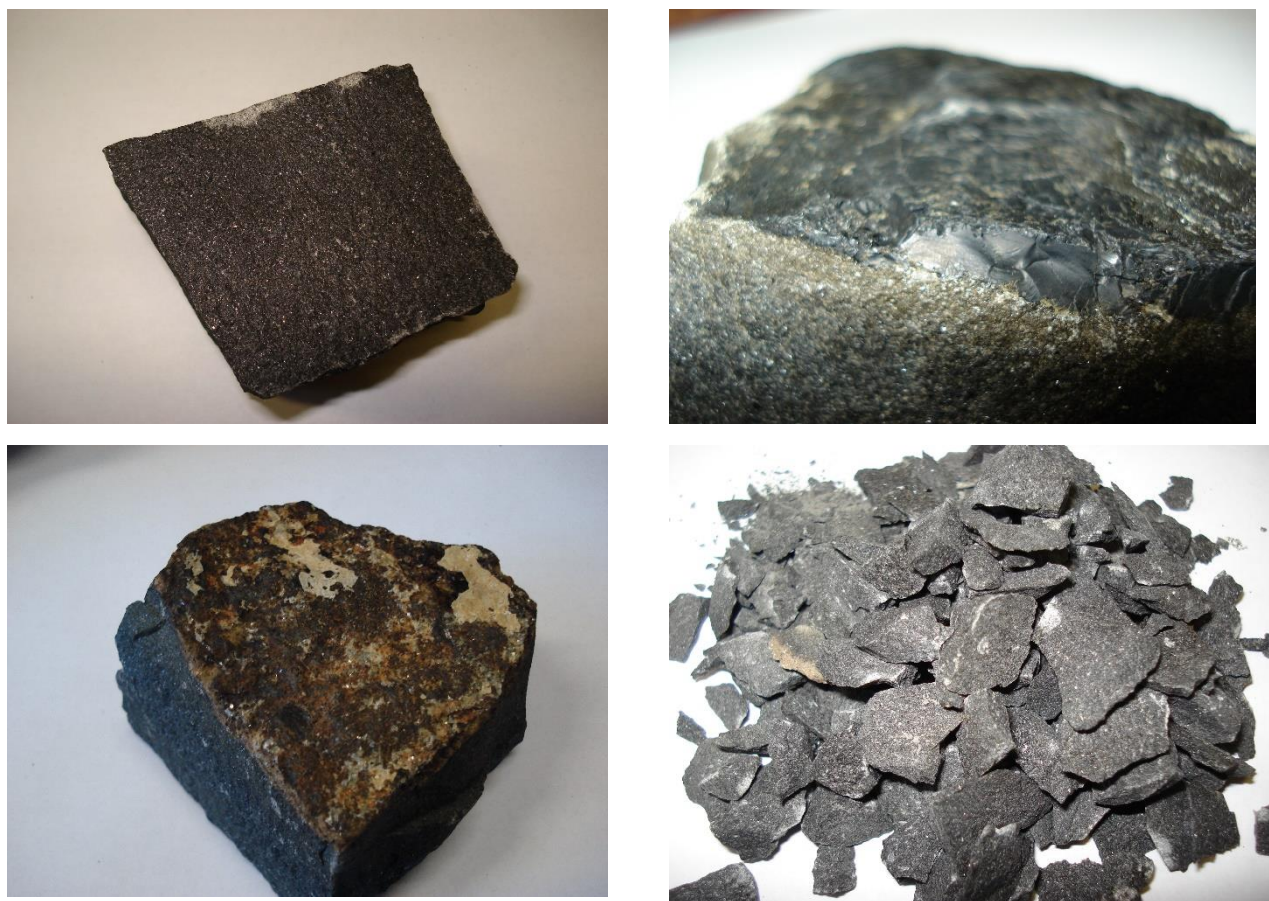


Рисунок 3.1 – Фото гірської породи (базальт)

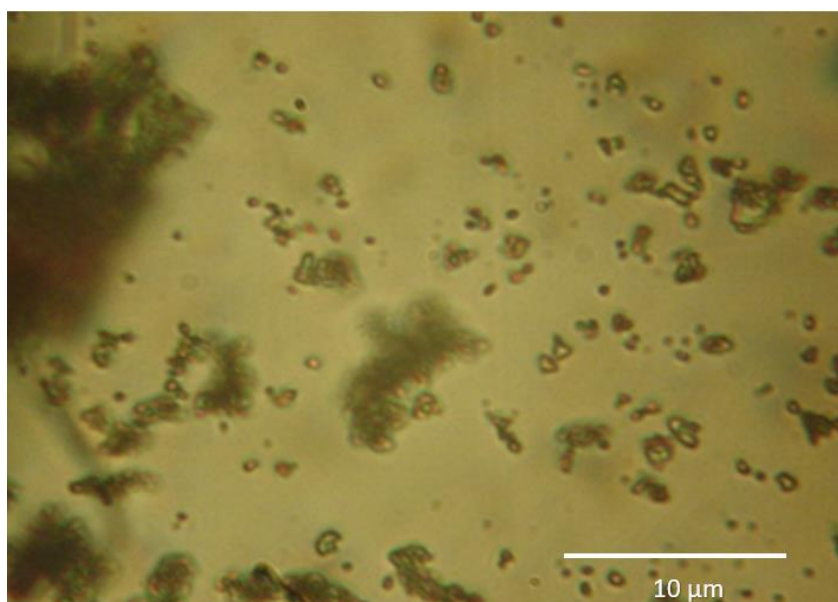


Рисунок 3.2 – Мікроструктура гірської породи – базальтів

Перехід твердої фази в рідкий стан супроводжується затратами енергії на подолання сил, які діють між елементами кристалічної решітки. Плавлення

відбувається якщо середня енергія коливань елементів решітки досить велика для порушення зв'язку між ними.

Таблиця 3.1 – Мінералогічний склад гірських порід, що використовуються для виробництва волокон

№ п/п	Найменування породи, родовище	Мінерали								
		плагіо- клази	піро- ксени	олівін	рудні	вто- ринні	скло	амфі- боли	слюди	епідот
		%	%	%	%	%	%	%	%	%
2	Андезито-базальт I	10-15	2-3	3-8	3-5	2	75-80			
1	Андезито-базальт II	35-45	15-25	-	-	-	50			
3	Базальт I	36	33	-	6	6	19			
4	Базальт II	30-36	33-40	-	6-10	3-6	17-19			
5	Базальт III	47	16	7	3	-	40			
6	Діабаз I	15-40	-	-	0,3-1,5		Актиноліт 30-50		30	
7	Діабаз II	50-55	28	-	3-5	5-10	-	7	2	
8	Діабаз III	50-70	20-25		1-5					
9	Амфіболіт	35-40	30-32		1-2			28-32		

Як видно із таблиці 3.1, до мінерального складу досліджуваних порід входять переважно плагіоклази, піроксени, олівіни, рудні мінерали. Окремі породи містять незначну кількість вторинних мінералів, а також епідоти. У складі багатьох порід присутня велика кількість природного скла.

На рис.3.3 представлені шліфи базальтів різного складу.

Як і фізичні тіла гірські породи характеризуються базисними властивостями: об'ємна маса, густина, міцність, теплові, електричні та магнітні властивості.

Експлуатаційні характеристики та характеристики міцності базальтів в основному залежать від петрографічної структури, абсолютних та відносних розмірів часток, що складають породу, кількості порфірових включень та вулканічного скла [217-219].



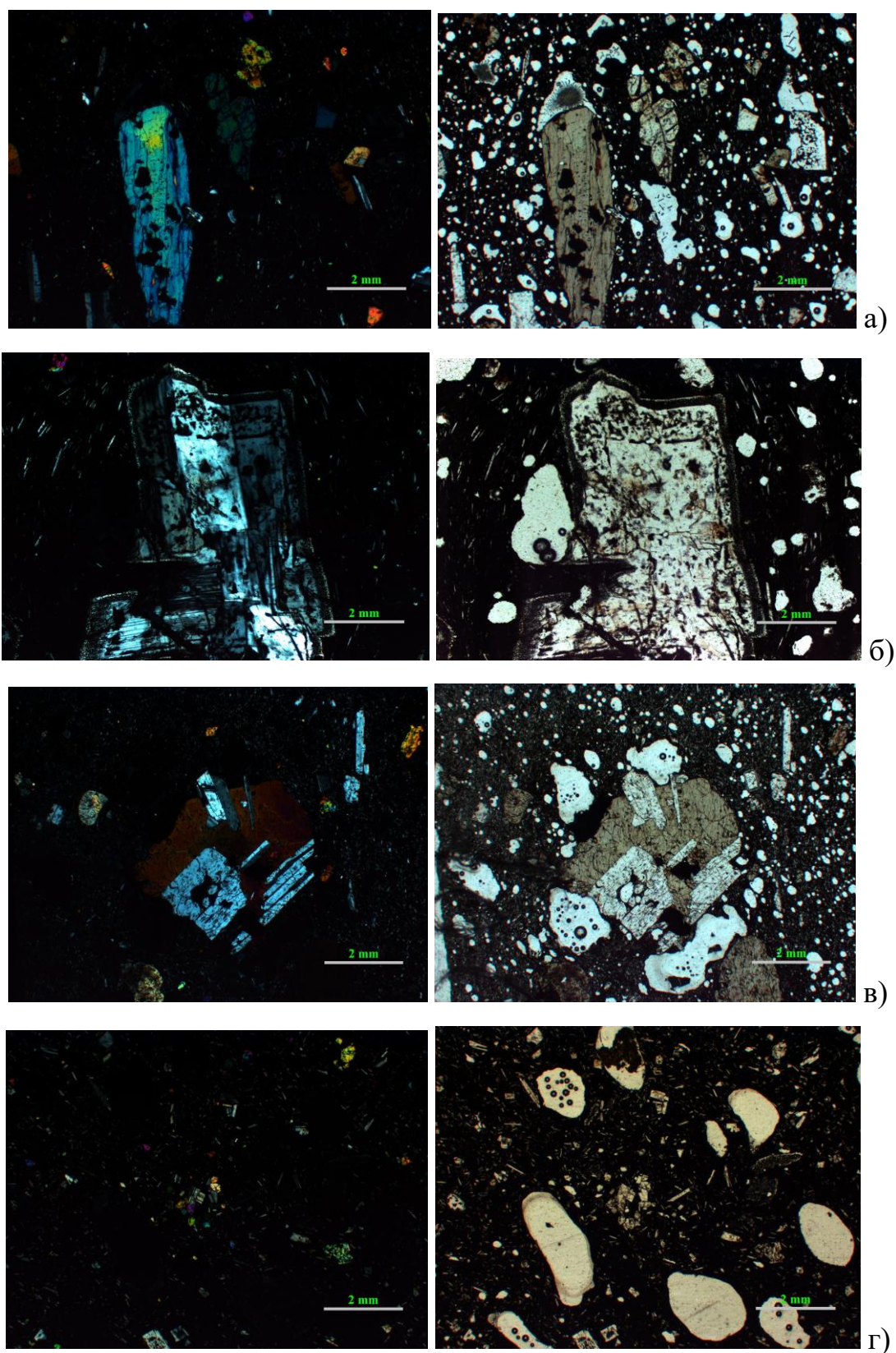


Рисунок 3.3 – Структура шліфів гірської породи (базальт): а) фенокристали олівіну, плагіоклазу та стекловаті агрегати; б) великий фенокристал олівіну; в) олівін-плагіоклазові зростки; г) стекловаті агрегати.

Фазовий склад базальту може бути представлений олігоклазом – ізоморфною сумішшю з 10-30 мас. % анортиту  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  та 70-90 мас. %  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  (характерні піки – 2,0510; 2,1500; 2,5790; 2,8600; 2,9210; 3,2110; 4,0500 Å), фіксується присутність лабрадору (3,2200 Å), кварцу (3,3500 Å). На рентгенограмі базальту чітко виражені дифракційні максимуми кварцу ( $d = 4,74; 3,67; 1,8$  Å) та наявність алюмосилікатних сполук ( $d = 3,23; 2,97$  Å) та піроксенів ( $d = 2,54; 2,016$  Å) (рис. 3.4).

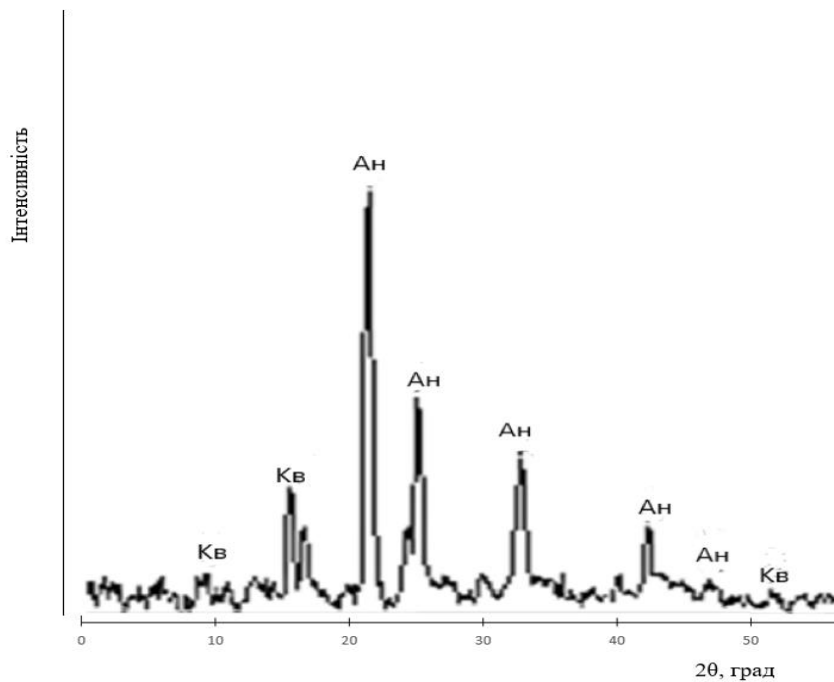


Рисунок 3.4 – Рентгенограма фазового складу гірської породи – базальту

Проведені дослідження показали, що ІЧ-спектри поглинання базальтоподібних гірських порід різного мінералогічного та хімічного складу відрізняються між собою (рис. 3.5).

ІЧ-спектри для базальтів різних родовищ мають широкі інтенсивні смуги поглинання в області 400 - 1900  $\text{cm}^{-1}$ . Найбільш інтенсивні з них 500, 780 і 1120  $\text{cm}^{-1}$ . Відомо [217-218], що діоксид кремнію та силікати в ІЧ-спектрі мають низку смуг поглинання, які відповідають коливанням атомів кремнію та кисню в решітці цих речовин. Найбільш інтенсивні смуги для силікатів лежать в області 480-500, 700-800 та 1120-1230  $\text{cm}^{-1}$ .

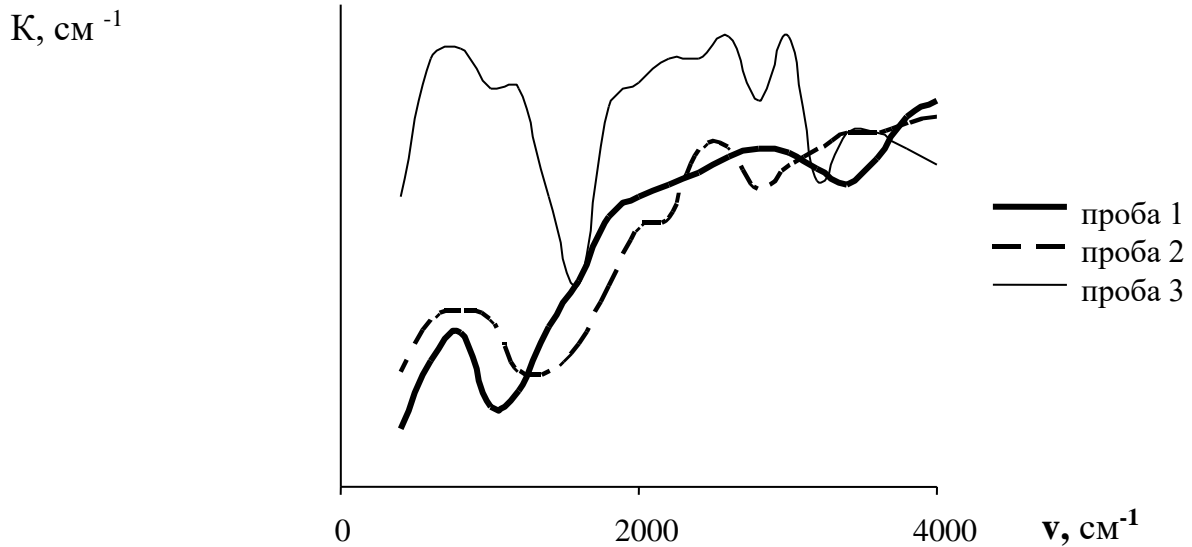


Рисунок 3.5 – ІЧ-спектри поглинання сировини гірських порід

Для досліджуваних базальтових стекол характерний високий вміст не тільки оксидів заліза, а й оксидів кремнію, алюмінію, а також лужних та лужноземельних металів. В ІЧ-спектрах мають перевагу три характерні системи полос: інтенсивні полоси у  $3432\text{ см}^{-1}$ ,  $988\text{ см}^{-1}$ ,  $700\text{ см}^{-1}$  и  $488\text{ см}^{-1}$ . Полоса з частотою  $3432\text{ см}^{-1}$  належить валентним коливанням ОН-групи, з частотою  $988\text{ см}^{-1}$  – валентним асиметричним коливанням атомів кремнію і кисню в місткових зв'язках  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ , полосу з частотою  $700\text{ см}^{-1}$  приписують симетричним коливанням  $\text{Al} - \text{O}$  в тетрадрах  $[\text{AlO}_4]$ , а полоса у  $488\text{ см}^{-1}$  належить деформаційним коливанням. Оксиди алюмінію та заліза трохи зміщують полосу поглинання силікатів [6, 18-20]. Окрім того, вони маючи власні полоси, ускладнюють спектри базальтових стекол. Найбільш інтенсивні власні полоси оксиду алюмінію лежать в областях  $460 - 500$  та  $550 - 950\text{ см}^{-1}$ . В спектрах з гірських порід базальтоподібного складу спостерігаються полоси поглинання, властиві вільному кремнезему ( $1200\text{ см}^{-1}$ ) з упорядкованим розташуванням атомів.

Результати випробувань показали, що гірські породи представляють собою неоднорідні середовища зі значними коливаннями мінералогічного складу [215; 221].

### 3.2 Вплив хімічного складу гірських порід на властивості розплавів і структуру стекол та волокон

В складі магматичних порід суттєве місце належить оксидам:  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{FeO}$ ;  $\text{MgO}$ ;  $\text{CaO}$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O}$ , особливо це стосується кремнезему. В залежності від кількості  $\text{SiO}_2$  всі магматичні породи поділяють на ультра кислі – понад 75 %; кислі – 65-75 %; середні – 52-65 %, основні – 40-52 %, ультра-основні – менше 40 % кремнезему.

Зі зменшенням  $\text{SiO}_2$  в хімічному складі породи темнішає окрас породи та збільшується її густина завдяки збільшенню кількості більш важких залізо-магнезійальних силікатів.

Визначення хімічного складу гірських порід проводилось класичним ваговим методом [222-227]. Результати представлені в таблиці 3.2.

Хімічний склад породи визначає фізико-хімічні та механічні властивості волокна, що з неї виробляється.

Таблиця 3.2 – Хімічний склад гірських порід, що використовуються для виробництва неперервних волокон

№	Найменування породи	Хімічний склад, % (мас.)													Мк	Мв
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	П.п.п.	Σ		
1	Андезито-базальт I	55,38	0,71	19,34	7,74		8,29	3,88	0,13	0,11	1,53	1,65	1,61	100,37	6,16	3,35
2	Андезито-базальт II	52,43	1,19	18,33	8,97	1,56	7,68	4,07	0,17	0,13	1,07	2,88	1,46	99,94	5,54	2,71
3	Базальт I	48,87	2,75	14,97	8,47	6,39	8,34	5,13	0,25	0,20	0,75	1,50	2,00	99,62	4,74	2,2
4	Базальт II	49,03	2,85	12,59	3,88	10,15	9,53	5,47	0,30	0,32	0,66	2,34	2,59	99,71	4,11	1,97
5	Базальт III	50,61	1,81	16,75	6,66	3,6	9,07	4,65	-	0,18	1,0	3,88	1,77	99,98	4,91	2,42
6	Діабаз олівіновий I	51,08	0,75	15,32	9,14		11,92	8,05	-	-	2,25		1,16	99,67	3,32	2,04
7	Діабаз II	43,60	1,29	17,42	2,94	9,27	8,07	8,65	0,1	0,19	0,73	3,64	3,67	99,57	3,65	1,81
8	Діабаз порфіритовий III	51,1	0,4	21,1	12,3		5,2	2,3	-	-	6,7		0,5	99,60	9,63	3,12
9	Амфіболіт	48,31	1,18	15,38	1,74	10,60	10,08	7,82	0,03	0,19	2,29	2,47	1,14	101,22	3,56	1,82

Для кількісної оцінки фізико-механічних властивостей розплавів і волокон, в основному, користуються відносними характеристиками, що залежать від хімічного складу гірських порід (такі як модуль кислотності, модуль в'язкості і тому подібні) (табл.3.2) [228].

$$M_k = \frac{X_{SiO_2} + X_{Al_2O_3}}{X_{CaO} + X_{MgO}}; \quad (3.1)$$

$$M_v = \frac{M_{SiO_2} + 2M_{Al_2O_3}}{2M_{Fe_2O_3} + M_{FeO} + M_{CaO} + M_{MgO} + M_{K_2O} + M_{Na_2O}}, \quad (3.2)$$

де  $X_{RmOn}$  - масові частки оксидів у складі,

$M_{RmOn}$  - мольні частки оксидів у складі

Останнім часом для опису таких процесів як руйнування матеріалів при різних типах фізичного впливу на нього (наприклад поверхневе диспергування твердих тіл, плавлення, механічна обробка алюмосилікатних матеріалів) все частіше використовується інтегральна величина – енергія зв'язку [229-231]:

$$E_{bind} = \sum_i \alpha_i E_{bind,i}, \quad (3.3)$$

де  $\alpha_i$  - вміст Інго оксиду  $Me_xO_x$ ;

$E_{bind,i}$  - енергія зв'язку  $Me-O$   $i$ -го оксиду

З деяким наближенням можна стверджувати, що саме енергія зв'язку визначає як властивості розплавів гірських порід (алюмосилікатних матеріалів), так і волокон, одержаних з них.

Аналіз показує, що (за винятком окремих порід) густина волокон зменшується зі збільшенням енергії зв'язку, тобто існує залежність структури волокон від їх густини.

Встановлено, що волокна з гірських порід різних родовищ, одержані при одних і тих же умовах формування, незначно відрізняються за параметрами



міцності та модуля пружності. При збільшенні енергії зв'язку гірської породи також має місце тенденція до зменшення модулю пружності волокон (таблиця 3.3).

Таблиця 3.3 – Фізико-механічні характеристики порід та волокон

№	Найменування породи	Густина породи		Модуль пружності волокон		Міцність волокон на розрив	Енергія зв'язку
		експер.	розрах.	експер.	розрах.		
		$\rho_p$	$\rho_{pr}$	E	$E_p$	$\sigma$	$E_{bind}$
		$\times 10^3$ кг/м <sup>3</sup>		ГПа		МПа	кДж/моль
1	Андезито-базальт I	2,64	3,07	81	80,6	1940	364
2	Андезито-базальт II	2,77	2,95	82	83,4	1900	351
3	Базальт I	2,84	3,31	84	78,5	2100	334
4	Базальт II	2,8	3,16	83	80,4	2240	326
5	Базальт III	2,64	3,15	78	83,1	2000	343
6	Діабаз олівіновий I	2,93	3,23	88	81,2	1900	339
7	Діабаз II	3	3,33	93	76,4	1760	318
8	Діабаз порфіритовий III	2,8	3,08	82	78,8	1690	351
9	Амфіболіт	3,03	3,37	92	76,8	1760	334

Відомо, що рівень значень міцності неперервних волокон на розрив не завжди однозначно визначається хімічним складом і особливостями мікроструктури скла. При стабільних умовах формування найбільш високий рівень міцності може бути одержаний для волокон з плавленого кварцу і волокон зі скла магнезіально-алюмосилікатного складу, близького до евтектики  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , що визначається найбільшою міцністю їх структури.

Найменшу міцність мають волокна з боратних, фосфатних та високолузних стекол зі слабкими структурними зв'язками і пониженою хімічною стійкістю. Лужні оксиди, в основному  $R_2O$  (де R – Na, K), погіршують деякі фізико-хімічні властивості стекол і в подальшому волокон: хімічну і термічну стійкість, механічні характеристики [232-233].

Стекла з гірських порід що придатні до виробництва волокон в основному складаються з оксидів  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO, MgO, які мають

сильні зв'язки Si-O; Al-O; Si-O-Fe; Ca-O; Mg-O. Коливання вмісту цих оксидів в породах (таблиця 3.4, 3.5) незначне і, як показали експериментальні дані, волокна з гірських порід різних родовищ, одержані при одних і тих же умовах формування, по міцності практично однакові [234].

Як було більш детально показано раніше, основними компонентами при плавленні гірських порід та перетвореннях, що при цьому відбуваються є не складові частини мінералів – окисли  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , та ін., а їх сполуки: альбіт  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , діопсид  $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ , олівін  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ , авгіт  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$  та ін. Ці сполуки при плавленні в процесі отримання рівноважного розплаву окремо переходять з однієї фази в іншу, в результаті чого плавлення гірських порід відбувається в температурному інтервалі до встановлення рівноваги між твердою та рідкою фазами.

Результати випробувань показали, що гірські породи представляють собою неоднорідні середовища зі значними коливаннями хімічного складу. Встановлено, що в більшості випадків густина волокна більше густини скла і залежить від умов його формування (температура, швидкість охолодження). Величина різниці по густині характеризує кількість мікрокристалічної фази в волокні (таблиця 3.3).

При розробці складів стекол враховуються вимоги до експлуатаційних характеристик волокон та технологічних параметрів виробництва.

Структура скла, як усякого фізичного тіла, містить у собі дві основні складові:

- набір іонів матеріального складу скла, що є іонним ресурсом структури;
- набір хімічних зв'язків, що реалізуються в склі в процесі склоутворення і зв'язують іонний ресурс у тверде тіло.

Знаходячись у різних умовах, при незмінності його хімічного складу, скло може істотно змінювати свої властивості. Це свідчить, що матеріальний набір іонів з якого складається скло безпосередньо не визначає його властивостей, а лише опосередковано впливає на них.

Структура силікатних стекол змінюється в залежності від вмісту багатозарядних іонів, а також катіонів лужних та лужноземельних елементів, що проявляється в їх властивостях при високих температурах та тисках.

Особливий інтерес викликають стекла, до складу яких наряду з іншими оксидами входять  $Al_2O_3$  та  $Fe_2O_3$ , які так як і  $SiO_2$ , є сіткоутворюючими. В ряду сіткоутворювачів іони  $Fe^{3+}$  та  $Al^{3+}$  займають особливе місце, бо утворюють ферро- та алюмокисневі тетраедри з надлишковим негативним зарядом, для компенсації якого служать катіони лужних та лужноземельних елементів. В випадку компенсації заряду катіонами лужноземельних металів ферро- та алюмокисневі тетраедри зв'язані попарно, що впливає на властивості стекол.

Результати хімічного аналізу (таблиця 3.4) показують, що підвищення температури отримання силікатних розплавів гірських порід базальтоподібного складу суттєво не впливає на хімічний склад отриманих стекол.

Таблиця 3.4 - Вплив температури на хімічний склад скла гірської породи

Температура отримання розплаву, °C	Хімічний склад, % (мас.)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O
Вихідна сировина	50,6	15,6	4,0	10,2	1,5	9,6	5,6	3,0
1400	51,0	15,2	5,9	8,0	1,6	9,3	5,6	2,9
1600	51,0	15,3	3,3	10,0	1,5	9,4	5,6	2,8
1750-1800	51,1	15,6	3,2	10,7	1,4	9,3	5,7	2,7

При достатньо високих температурах розплаву в отриманих стеклах суттєво зменшується число та розміри локальних зон з упорядкованою структурою – зменшується кількість і розміри кристалів в склі. В розплаві починається інтенсивний процес виникнення хімічних реакцій між окремими компонентами розплаву, що змінює властивості отриманих стекол [235-237].

Вивчення будови стекол з магматичних гірських порід вказує на наявність в них кремнійкисневих тетраедрів, нерухомо зв'язаних між собою, але розміщених безладно (хаотично) [10]. Мікроструктура стекол суттєво залежить від хімічного складу та теплового минулого. Зміни в структурі скла викликають зміни оптичних властивостей (н-д, спектрів поглинання) [11]. Зміна параметрів ІЧ-спектрів (зміщення смуг поглинання, зміна їх ширини, форми, величини поглинання), що відбуваються при переході із одного агрегатного стану в інший, розплавленні, розчиненні, зміні температури та тиску, свідчать про характер та величину міжмолекулярної взаємодії [12].

Для визначення внутрішньо- та міжмолекулярної взаємодії, утворення різних хімічних зв'язків проведений ІЧ-спектроскопічний аналіз отриманих волокон. На рис. 3.6-3.7 приведені ІЧ-спектри поглинання базальтових волокон із базальту та андезитобазальту і досліджений зв'язок цих спектрів і хімічного складу.

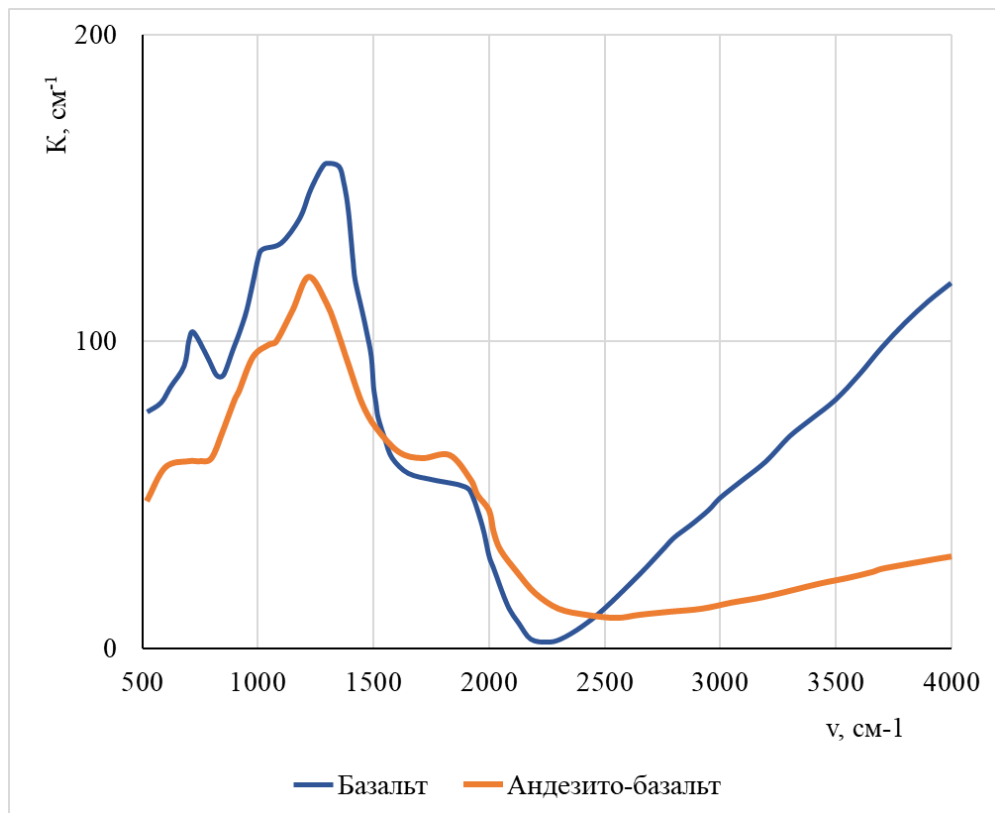


Рисунок 3.6 – ІЧ-спектри поглинання волокон з базальту та андезитобазальту, отриманих при  $t=1420\text{ }^{\circ}\text{C}$

З рис. 3.6 видно, що ІЧ-спектри для гірських порід різних родовищ відрізняються, але загальним є те, що вони мають широкі інтенсивні смуги поглинання в області 400 - 1900  $\text{cm}^{-1}$ . Найбільш інтенсивні з них 780, 1200 і 1700  $\text{cm}^{-1}$ . В області 2400 – 5000  $\text{cm}^{-1}$  інтенсивних смуг не має.

Відомо [6, 18-20], що діоксид кремнію та силікати в ІЧ-спектрі мають низку смуг поглинання, які відповідають коливанням атомів кремнію та кисню в решітці цих речовин. Поява в цих же частотних областях спектру смуг поглинання базальтових волокон свідчить, що останні обумовлені основними коливаннями атомів кремнію та кисню в решітці базальтових волокон.

Частково це підтверджується і тим, що із зростанням кількості  $\text{SiO}_2$  в базальті, інтенсивність смуги 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  зростає. Оксиди алюмінію та заліза декілька зміщують смугу поглинання силікатів і, крім того, мають особисті смуги поглинання, які ускладнюють спектри базальтових волокон.

Смуги у високочастотній області 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  обумовлені коливаннями місткових зв'язків Si-O-Si(Al) (970-1050  $\text{cm}^{-1}$ ) і валентними коливаннями немісткових зв'язків Si-O- (920-925  $\text{cm}^{-1}$ ). Накладення цих спектрів призводить до додаткового розмивання структури коливальних смуг. Останнє зумовлено утворенням груп, до складу яких входять атоми лужних та лужноземельних елементів. Ці атоми розпушуючи решітку кремнезема, полегшують впровадження в неї заліза або алюмінію. Структура полос поглинання при цьому розмивається.

Тим не менше, наявність в базальтових волокнах смуги 1200  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає вільному  $\text{SiO}_2$ , вказує на те, що в ІЧ-спектрах базальту мають місце зони з упорядкованим розташуванням атомів. Смуга 1800  $\text{cm}^{-1}$  відповідає за силіксанові зв'язки Si-O-.

В області коротких хвиль ( $\nu > 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) мають місце розмиті та інтенсивні смуги поглинання.

Все вищенаведене свідчить про те, що у базальтових волокон є як зони вільного кремнезему, так і зони силікатів з різним вмістом заліза та алюмінію і

це є свідченням належності багатьох хімічних груп, які взаємно перекриваються.

На рис. 3.7 приведені ІЧ-спектри поглинання для волокон із андезитобазальту, температура отримання яких з розплаву складала 1360, 1390, 1420, 1450 °С.

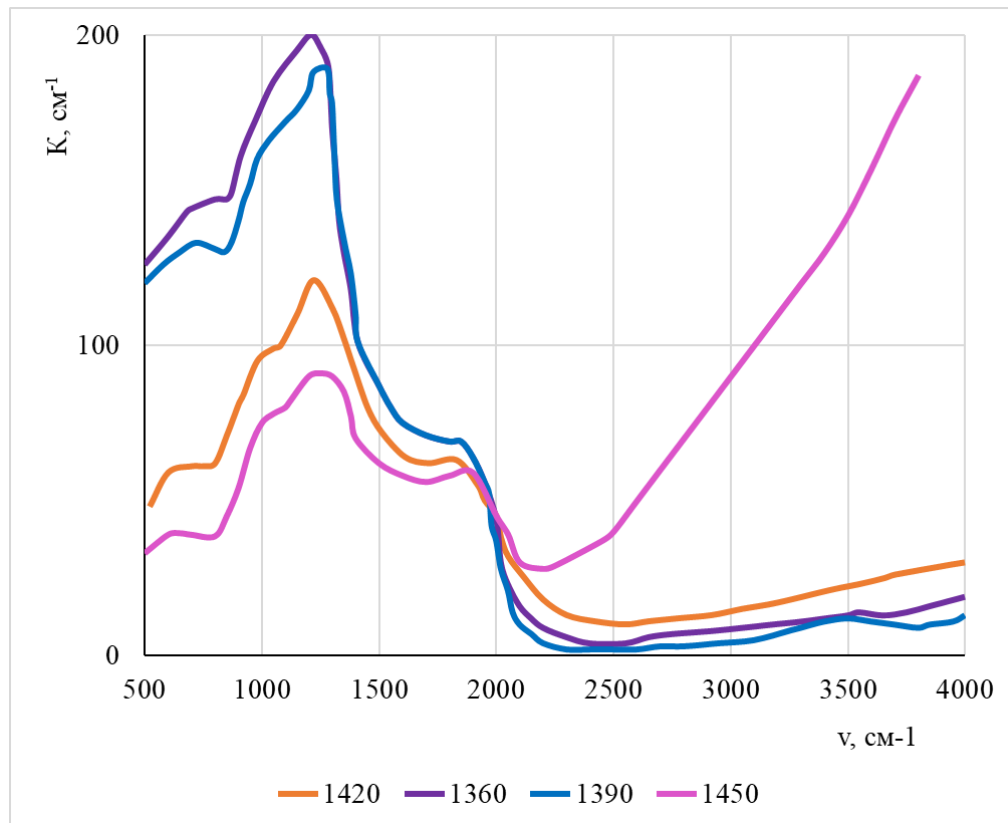


Рисунок 3.7 – ІЧ-спектри поглинання волокон з андезитобазальту, отриманих при  $t=1360, 1390, 1420, 1450$  °С.

З рис. 3.7 видно, що спектри поглинання відрізняються між собою, при цьому характерно зменшення поглинальних властивостей волокон отриманих при температурі від 1420 до 1450 °С, суттєво зменшується число та розміри локальних зон із упорядкованою структурою – зменшується кількість і розміри кристалічних включень у склі.

Подальше використання стекол із розплавів гірських порід для виробництва волокон потребує наявності аморфного стану – не упорядкованої структури з випадково розміщеними в просторі сітчастими структурними

вузловими центрами (структурними групами  $\text{SiO}_4$ ), в яких розміщені решта складових часток (наприклад, іони лужних та лужноземельних металів). При повільному охолодженні типового розплаву скла, нагрітого до високої температури, не спостерігаються ознаки кристалізації, структура рідкорозплавленого стану „заморожується”, отримуючи назву переохолодженої рідини. Встановлено, що структура скла в значній мірі визначається структурою рідкого розплаву, замороженого при швидкому охолодженні.

На рис. 3.8 показано розподілення Si, Al та Fe в базальтових стеклах, отриманих при температурі 1450 °С.

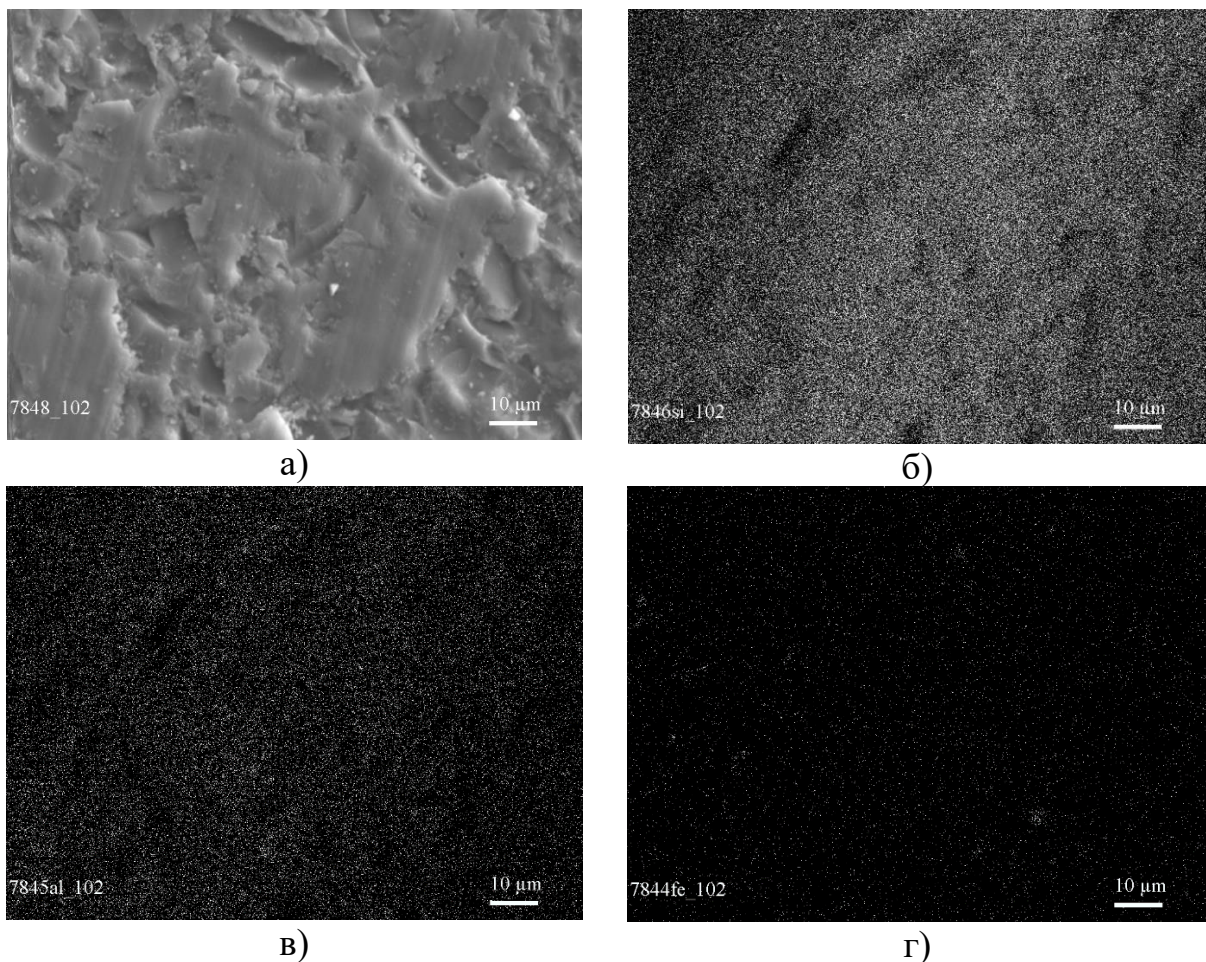


Рисунок 3.8 – Розподілення атомів кремнію (б), алюмінію (в) та заліза (г) в базальтових стеклах (а) отриманих при температурі 1450 °С

Як видно з рисунку Si, Al та Fe в базальтових стеклах розподіляється нерівномірно, що говорить про неоднорідність їх будови.

Дослідження показали, що базальт по вмісту  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  найбільш близький до синтезованого Е-скла, з якого виготовляють якісні скляні волокна.

На відміну від штучних силікатних систем для масового виробництва скляних волокон сировина гірських порід залізовмісна та малолужна. Так як гірські породи – продукти твердіння природних силікатних систем з утворенням мінералів, одержання технологічного розплаву відбувається при температурах від початку розм'якшення (1160-1170 °С) до інтенсивного процесу плавлення при температурі приблизно 1450 °С в залежності від кількісного та якісного складу породоутворюючих мінералів. В таблиці 3.5 приведені данні по температурам плавлення досліджуваних гірських порід.

Таблиця 3.5 – Температурний інтервал плавлення гірських порід

№	Найменування породи	Температурний інтервал плавлення, °С	
		tп.пл.	tз.пл.
1	Андезито-базальт I	1165	1400
2	Андезито-базальт II	1165	1375
3	Базальт I	1160	1350
4	Базальт II	1165	1340
5	Базальт III	1160	1340
6	Діабаз I	1160	1350
7	Діабаз II	1165	1350
8	Діабаз III	1200	1450
9	Амфіболіт	1165	1370

Як видно з результатів дослідження плавкості гірських порід (таблиця 1) для порід, що мають у своєму складі сумарну кількість оксидів ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) > 70 % (мас.) та модуль в'язкості  $M_v > 2,7$ , температура закінчення плавлення tз.пл. вище, ніж у гірських порід з  $M_v < 2,7$ .



Виміри зсувної в'язкості проводились методом ротаційного віскозиметру на розплавах гірських порід.

Зсувна в'язкість ( $\eta_s$ ) розплавів гірських порід збільшується зі зменшенням температури і в інтервалі температур вище температури верхньої межі кристалізації описується відомим рівнянням Арреніуса-Ейрінга [176; 205]:

$$\eta = A \exp \frac{E_\eta}{RT}, \quad (3.4)$$

де  $E_\eta$  - енергія активації в'язкої течії, кДж/моль;

$R$  - універсальна газова константа;

$T$  - абсолютна температура, К;

$A$  - константа.

Енергія активації в'язкої течії розраховувалась по формулі:

$$E_\eta = 19,1 \frac{\lg \eta_{T_1} - \lg \eta_{T_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (3.5)$$

де  $T_1$  і  $T_2$  – температури в К на прямій  $\lg \eta$  від  $\frac{1}{T}$ .

Зсувна в'язкість в температурному діапазоні (1450-1300 °С) для досліджених нами різних видів розплавів гірських порід змінюється при температурі 1450 °С в межах від 18 дПа·с до 280 дПа·с і при 1300 °С, відповідно, від 51 до 1290 дПа·с (таблиця 3.6).

Таблиця 3.6 – Температурна залежність в'язкості розплавів з гірських порід та температура верхньої межі кристалізації

№	Найменування породи	В'язкість, $\eta$ , дПа·с, при $t$ °С					Енергія активації вязкої течії, $\Delta E\eta$ , кДж/моль	$t_{\text{ВМК}}$ °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

Зсувна в'язкість зумовлює інтервал формування волокон і величину дефектності їх поверхні, котра, в свою чергу, безпосередньо пов'язана з міцністю.

В'язкість силікатних розплавів змінюється в досить широких межах. Досліджені характеристики в'язкості розплавів гірських порід в інтервалі температур 1450-1250 °С показали велику чутливість до зміни складу сировини. Залежність в'язкості від складу досить складна, розрахунки в'язкості повинні бути зроблені в індивідуальному порядку до кожної проби сировини.

При охолодженні (зниженні температури) розплаву в'язкість його збільшується спочатку повільно, а потім плавно і досить швидко до перетворення розплаву в скло.

Структура стекел та його властивості пов'язані зі швидкістю охолодження розплаву. Стекла одного й того ж складу, отримані при різних швидкостях охолодження, мають різну структуру та властивості [9; 61; 178].

Класичні стекла з гірських порід отримували швидким охолодженням розплавів таким чином, щоб виключити кристалізацію.

Розплави стекел не мають явно визначеної температури затвердіння або плавлення. Вказані процеси відбуваються поступово в певному температурному інтервалі [19]. При охолодженні розплави переходять з рідкого стану в пластичний і далі в твердий, при нагріванні скло переходить з твердого стану в пластичний, при більш високих температурах – в рідкий. На процеси твердіння – розм'якшення як і на в'язкість впливає хімічний склад розплаву. Оксиди, що підвищують в'язкість, як правило, збільшують швидкість твердіння і навпаки.

Швидкість твердіння (охолодження) скла залежить від його фізичних властивостей і умов охолодження. При однакових умовах охолодження на швидкість і рівномірність твердіння впливає теплопрозорість: зі зменшенням теплопрозорості збільшується нерівномірність охолодження і твердіння. Менш теплопрозорі стекла швидше охолоджуються в поверхневому шарі та повільніше з середини. Нерівномірність твердіння збільшує кількість оксидів заліза, які значно знижують теплопрозорість скломаси. Поступове зниження температури сприяє випаданню кристалічної фази з розплаву.

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

При охолодженні до температури 1300-1240 °С в базальтових розплавах утворюються центри кристалізації, найчастіше гематит або магнетит, що приводить до посвітління прилягаючих ділянок основної склоподібної маси й сприяє спонтанному ходу процесу кристалізації. Температура, при досягненні якої з'являється кристалічна фаза, є температурою верхньої межі кристалізації ( $t_{вмк}$ ). При зменшенні температури розплаву нижче  $t_{вмк}$  на центрах кристалізації може утворюватись нова кристалічна фаза (рис.3.9). Збільшення розмірів

кристалів призводить до утворення агрегатів розміром 200-500 мкм і "заморожуванню" філь'єр, а також обриванню неперервних волокон. Збільшення об'єму кристалічної фази при зменшенні температури на фіксовану величину за певний проміжок часу характеризується швидкістю росту кристалів. Температура верхньої межі кристалізації і швидкість росту кристалів залежать від хімічного складу базальту.

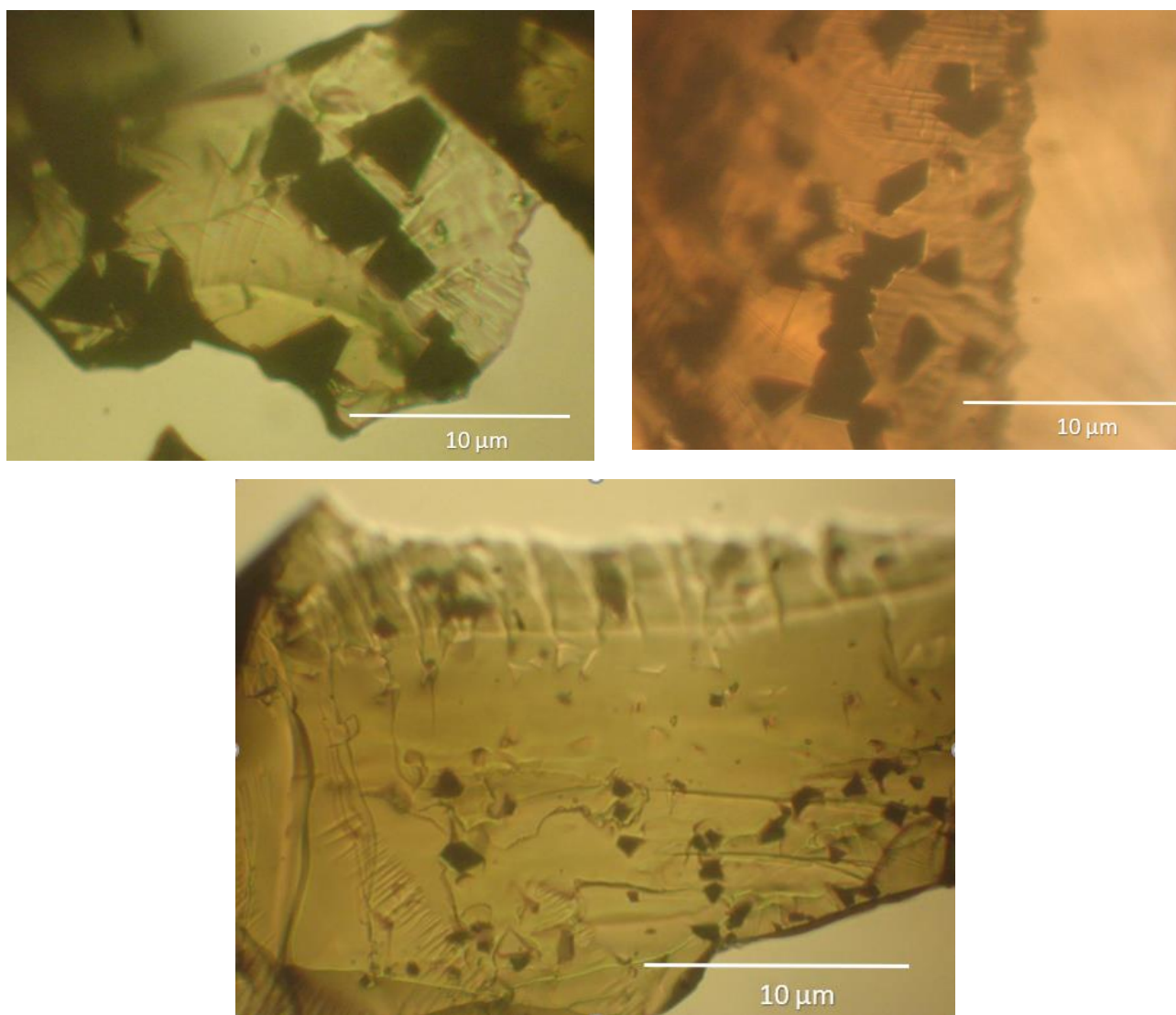


Рисунок 3.9 – Кристалічна фаза в стеклах із розплавів гірських порід при температурах нижче  $t_{mk}$

При 1200 °С виділяються окремі, одиничні кристалики польового шпату або плагіоклазу. Далі різко збільшується число центрів кристалізації плагіоклазу й виникає кристалічна сітка з дрібних кристаликів плагіоклазу.

При подальшому зниженні температури (менше 1100 °С) паралельно з виділенням магнетиту і плагіоклазу, починають виділятися кристали піроксену. Основні мінерали, що входять до складу охолоджених стекол – піроксени, плагіоклази, олівін, магнетит і ін. Застигле скло має доволі однорідну мілко кристалічну структуру, велику густину ( $(2,89 - 3,0) \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ), малу поруватість 0,99 - 1,8 %, високу твердість. В таблиці 3.7 приведені порівняльні характеристики густини породи, розплавів та затверділих стекол.

Таблиця 3.7 – Характеристики густини породи, розплавів та затверділих стекол

Найменування породи	породи		Густина, $\times 10^3 \text{ кг/м}^3$				скла
	породи		розплавів, при t °С				
	експер.	розрах.	1450	1400	1350	1300	
			$\rho_{\text{п}}$	$\rho_{\text{пр}}$	$\rho_{\text{р}}$		
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	2,96	3,25	2,644	2,652	2,659	2,668	2,86

У випадку штучно синтезованої сировини дослідження показали наявність дисперсної кристалізації в об'ємі стекол 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 витримки розплаву при максимальній температурі, методу та швидкості охолодження.

З вищевказаного можна зробити висновки:

- гірські породи представляють собою неоднорідні середовища зі значними коливаннями хімічного складу;

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

- величина різниці по густині, очевидно, характеризує кількість мікрокристалічної фази.

### 3.3 Дослідження впливу модифікаторів на процеси взаємодії твердого тіла із розплавами стекол

При виготовленні волокон із силікатних розплавів якість останніх та продуктивність процесу значною мірою визначаються конструкцією та матеріалом фільтрального вузла, який, як правило, виготовляється з платино-родієвих або інших жаростійких сплавів. Особливо важливою оптимальністю вибору матеріалу фільтри є при виготовленні волокон із гірських порід, які мають менш вузький інтервал плавлення у порівнянні із скляними волокнами [3; 209-210; 238].

Поверхневі властивості розплавлених силікатів впливають на всі процеси, які супроводжуються зміною величини міжфазових поверхонь і природи суміжних фаз, що характерно при отриманні стекол та волокон. В процесі взаємодії розплаву з матеріалом фільтрної пластини доволі часто спостерігається його розтікання, а згодом і запливання фільтрних отворів. Надмірне змочування викликає обривність волокон, що призводить до зупинки процесу витягування волокон і порушення технологічного режиму.

До найбільш важливих характеристик, що визначають фізичні параметри взаємодії розплаву з матеріалом фільтри та суттєво впливають на стабільність процесу отримання волокон, є змочування, що характеризується величиною крайового кута змочування та значеннями поверхневої енергії та поверхневого натягу, які відображають міжмолекулярні та міжатомні дії на поверхні речовини [208; 211; 239-241].

Хімічний склад досліджених стекол приведено в таблиці 3.8. Основна відмінність полягає у тому, що всі досліджувані склади стекол мають суттєві відмінності хімічного складу. Крім цього розплави стекол мають різні показники реологічних характеристик (насамперед температурної залежності в'язкості, температурного інтервалу виробки волокон). [242-243].

Таблиця 3.8 – Хімічний склад сировини

Номер проби	Порода	Оксиди, % (мас.)										
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	Алюмосилікатне скло	73,00	--	--	2,50	--	--	9,50	13,50	1,00	--	--
2	Алюмоборосилікатне скло	53,00	--	--	15,00	0,10	--	4,00	17,00	0,20	0,10	10,00
3	Алюмосилікатне скло з пісків	62,9	0,30	--	9,80	0,86	1,57	3,40	17,50	2,00	1,60	--
4	Андезіто-базальт	52,84	0,50	--	17,28	8,97	1,66	6,30	7,10	2,20	1,60	--
5	Базальт	49,93	2,50	--	12,63	4,77	9,94	5,45	9,49	2,35	0,85	--
6	Діабаз I	48,39	1,72	--	14,25	7,53	1,50	4,80	12,60	3,18	2,32	--
7	Діабаз II	43,60	1,29	--	17,42	2,94	9,27	8,65	8,07	3,64	0,73	--
8	Андезіто-базальт з добавкою ZrO <sub>2</sub>	50,20	0,48	5,00	16,42	8,52	1,58	5,99	6,75	2,09	1,52	-
9	Базальт з добавкою ZrO <sub>2</sub>	44,94	2,25	10,00	11,37	4,29	8,95	4,91	8,54	2,12	0,77	-
10	Базальт з добавкою TiO <sub>2</sub>	47,55	7,14	-	12,03	4,55	9,46	5,19	9,04	2,24	0,81	-

На рис.3.10 показаний процес розтікання скла із гірських порід (базальту) на платиново-родієвій пластині в залежності від температури, який притаманний всім досліджуваним складам стекол, відмінність лише в абсолютних показниках.



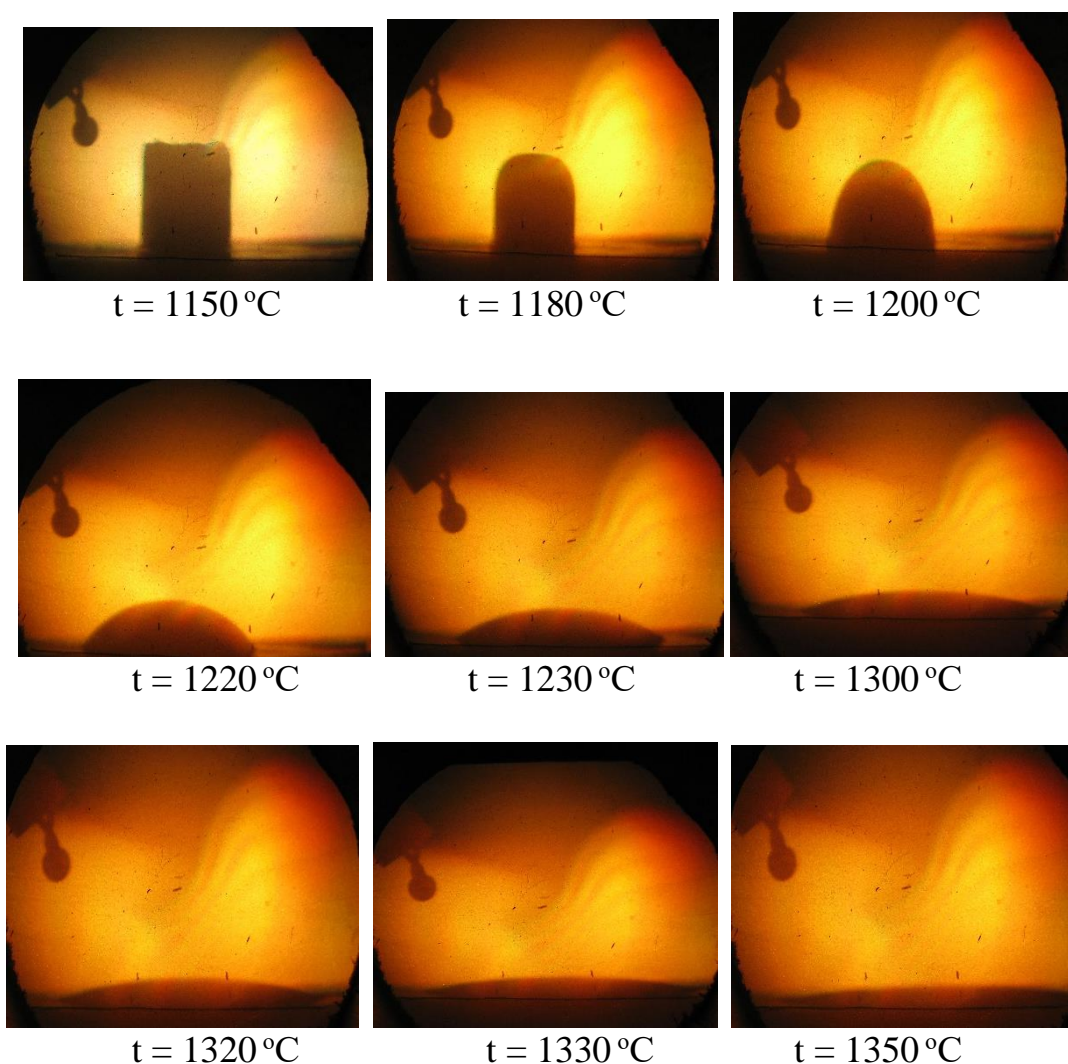


Рисунок 3.10 – Змочування розплавом базальту платино-родієвої пластини при різних температурах

З рисунка видно, що із підвищенням температури крайовий кут змочування зменшується, особливо при температурах вище  $1300^{\circ}\text{C}$ .

В таблиці 3.9 та на рис. 3.11-3.12 представлені результати досліджень крайового кута змочування платино-родієвої підложки силікатними розплавами різного складу при різних температурах. Дослідження виконували методом «лежачої» краплі в повітряному середовищі.

Таблиця 3.9 – Крайові кути змочування платино-родієвої пластини розплавами різного складу

№ складу	Порода	Крайовий кут змочування, $\theta$ , при температурі °С						
		1200	1225	1250	1275	1300	1325	1350
1	Алюмосилікатне скло	41	41	40	40	39	39	39
2	Алюмоборо-силікатне скло	34	34	34	34	34	33	33
3	Алюмосилікатне скло з пісків	22	21	20	19	18	17	16
4	Андезіто-базальт	45	35	28	22	17	12	8
5	Базальт	40	31	23	16	12	9	5
6	Діабаз I	16	15	13	9	3		
7	Діабаз II	18	16	14	11	8	4	
8	Андезіто-базальт з добавкою $ZrO_2$			59	47	33	25	21
9	Базальт з добавкою $ZrO_2$		51	40	31	23	17	14
10	Базальт з добавкою $TiO_2$	43	36	27	21	16	12	8

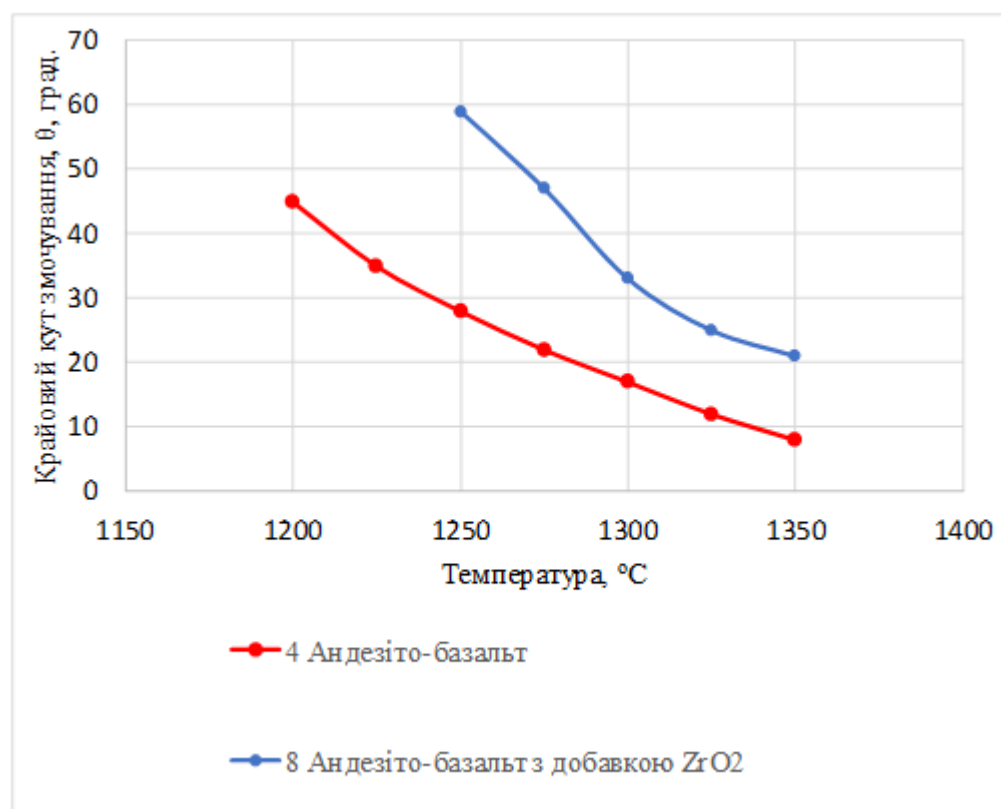
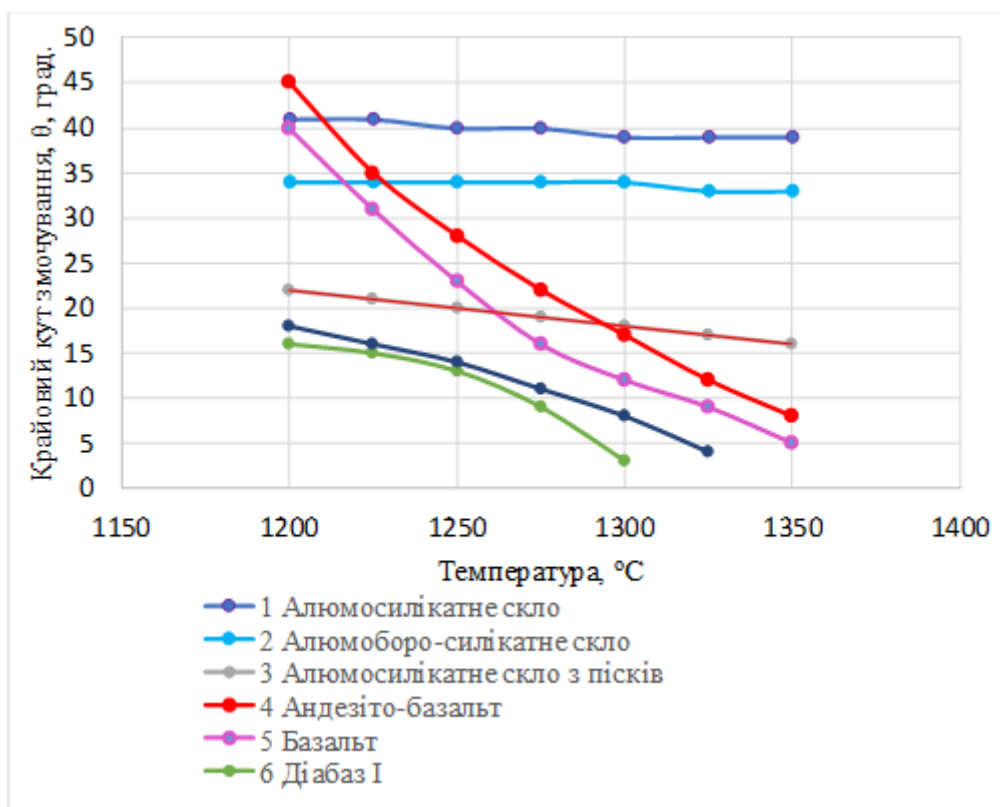


Рисунок 3.11 – Температурні залежності крайового кута змочування платино-родієвої пластини силікатними розплавами різного складу

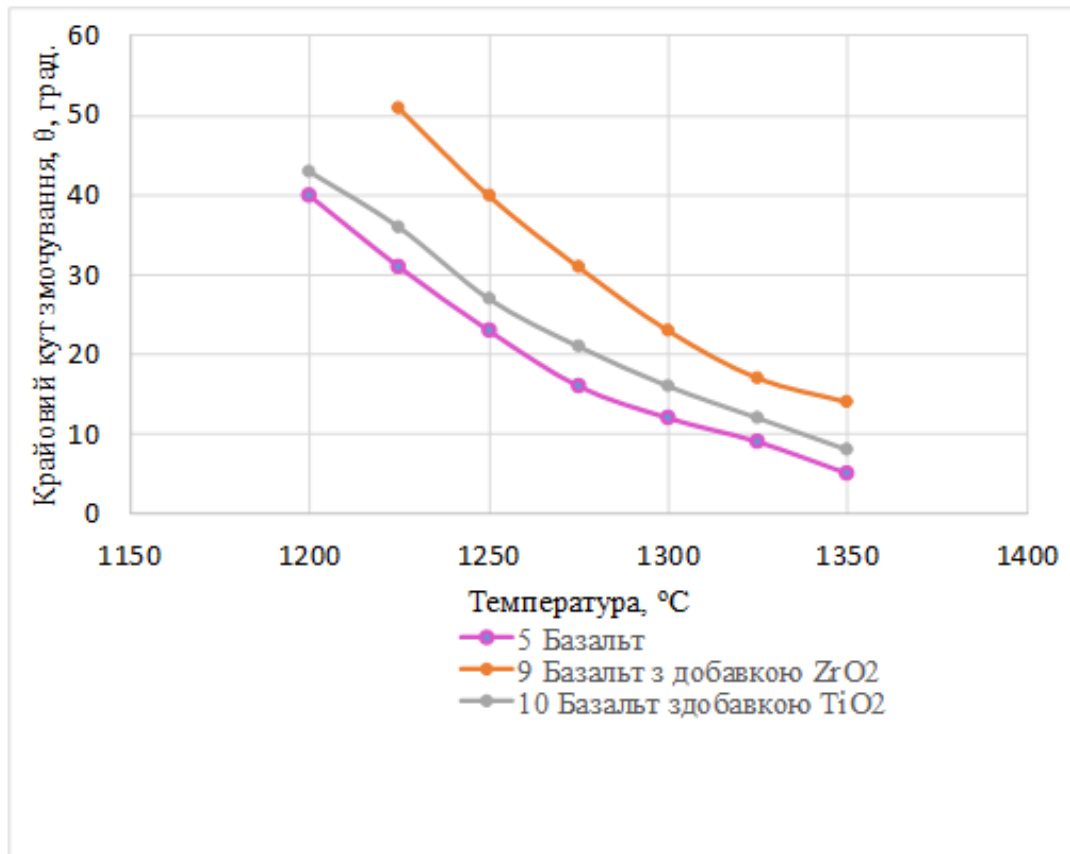


Рисунок 3.12 – Температурні залежності крайового кута змочування платино-родієвої пластини силікатними розплавами різного складу

Як можна бачити з рисунків, 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 °C

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<sub>2</sub>.

Введення в склад розплавів базальтів (5–10) % ZrO<sub>2</sub> (№ 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<sub>2</sub>, 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.

Характер змочування зумовлюється, насамперед, фізико-хімічною взаємодією на поверхні розділу фаз. Інтенсивність цієї взаємодії визначає ступінь змочування, що характеризується величиною крайового кута змочування – кута між поверхнями рідини і твердого тіла на межі з навколишнім середовищем. Основними параметрами, що характеризують капілярні властивості рідини, є крайовий кут змочування рідиною твердого тіла ( $\theta$ ), поверхневий натяг рідини на міжфазній поверхні з газом ( $\sigma_{rg}$ ) та енергетична характеристика – робота адгезії ( $W_A$ ), що характеризує міцність прилипання рідини до твердого тіла. Рівноважний крайовий кут змочування залежить від поверхневих натягів на межі розділу фаз, що беруть участь у змочуванні. Для кожної системи при встановлених зовнішніх умовах рівноважний крайовий кут має певне значення і відповідно до рівняння Юнга дорівнює:

$$\sigma_{rg} \cos \theta = \sigma_{tg} - \sigma_{tr} \quad (3.6)$$

Визначення величини крайового кута, тобто, ступеня змочування розплавами поверхні твердих тіл дозволяє встановити енергетичну

характеристику взаємодії в системі – роботу адгезії, що визначається рівнянням Дюпре:

$$W_A = \sigma_{\text{тг}} + \sigma_{\text{рг}} - \sigma_{\text{тр}} \quad (3.7)$$

Комбінуючи рівняння (4.3) і (4.4) можна одержати залежність роботи адгезії від крайового кута змочування :

$$W_A = \sigma_{\text{рг}} (1 + \cos \theta) \quad (3.8)$$

Користуючись рівнянням (4.5), за допомогою величин крайового кута і поверхневого натягу, котрі одержують експериментально, можна розрахувати роботу адгезії в системі розплав – тверде тіло.

На рис. 3.13 (а) представлені результати експериментальних досліджень поверхневого натягу на границі рідина – газ. Основними параметрами, що визначають поверхневий натяг розплавів є склад та температура.

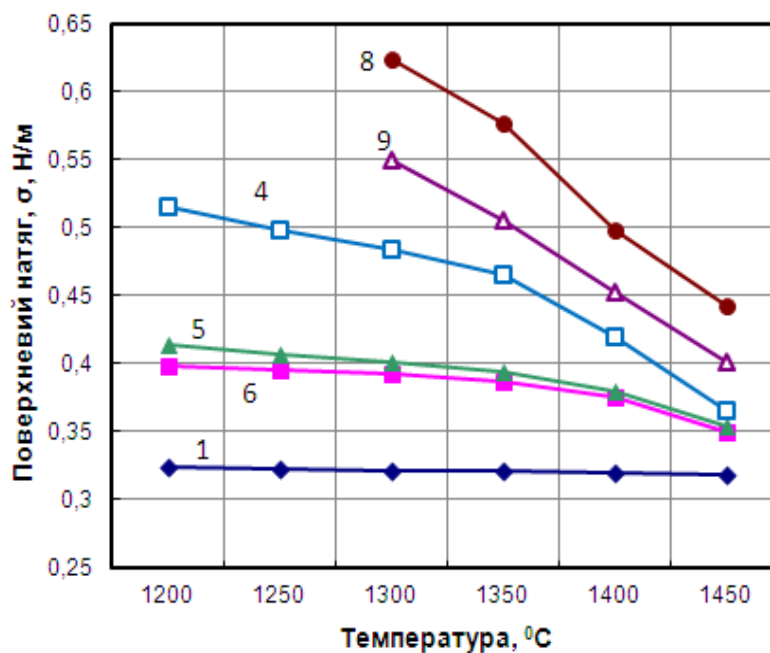
При змочуванні поверхні розплавом важлива не тільки величина адгезії, а й співвідношення між адгезією та когезією. Співвідношення поміж когезійною взаємодією розплаву, з однієї сторони, та адгезією розплаву на поверхню розділу з твердою фазою, з другої сторони визначає можливість утримання розплаву на твердій поверхні.

Адгезія розплаву оцінюється роботою, яку необхідно затратити для відриву розплаву від підложки – відновлення вихідного контактного стану. Для відриву розплаву з гірських порід базальтоподібного складу від підложки при однакових температурних параметрах необхідно затратити в (1,3-1,5) роботи (енергії) більше ніж для стекла алюмоборосилікатного складу (рис.3.13 (б)).

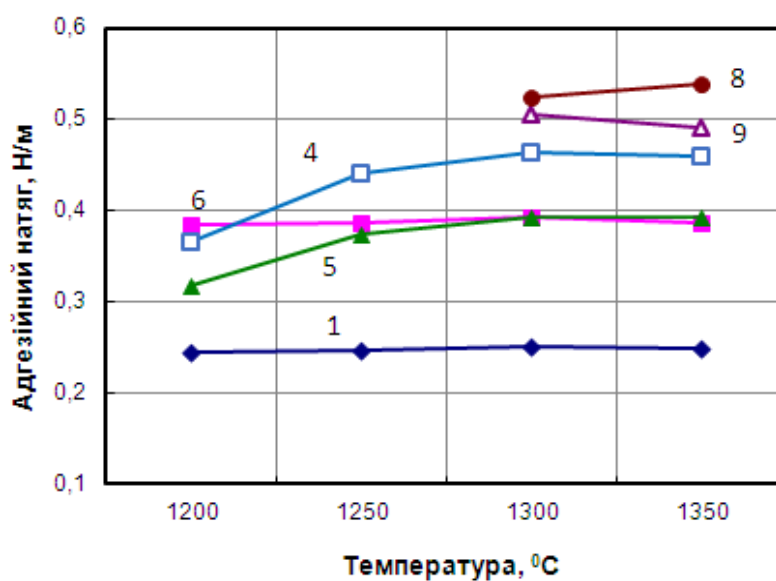
Адгезійна взаємодія між розплавом та твердою фазою розповсюджується на невелику відстань в глибину розплаву – вимірюється, в основному, розмірами молекул, отже залежить від складу розплаву. При віддаленні шару розплаву від поверхні твердого тіла адгезійна взаємодія зменшується, збільшуючи когезію.

Однозначної залежності між складом силікатних розплавів на основі гірських порід базальтоподібного складу та їх поверхневим натягом не виявлено (рис. 3.13). Експериментальні дані свідчать про неоднозначність

впливу окремих оксидів на поверхневий натяг в залежності від складу розплаву в цілому.



а)



б)

Рисунок 3.13 – Залежність поверхневого натягу (а) та роботу адгезії (б) розплавів різного складу від температури (номери кривих відповідають номерам проб розплавів з табл. 4.10)

Із літературних джерел відомо [208; 210; 240], що найбільший вклад у поверхневий натяг силікатних розплавів вносять оксиди елементів II групи

періодичної системи. При переході до елементів III-IV групи поверхневий натяг потроху знижується. Згідно А. А. Аппену [37; 44] всі оксиди силікатних розплавів розділяють на три групи: поверхнево-неактивні, проміжного характеру – самі не утворюють стекло, але здатні приймати участь в утворенні сітки багатокомпонентних стекло:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  та ін., поверхнево-активні (мають у рідкому стані більш низьку поверхневу енергію, прагнуть сконцентруватися на поверхні, утворюючи стійкий шар, який відрізняється за складом від складу в об'ємі розплаву, що викликає зниження поверхневого натягу).

Значення поверхневого натягу зменшуються з ростом температури. В залежності від хімічного складу, для розплавів досліджених гірських порід він змінюється від 350 до 420 мН/м при 1450 °С та від 390 до 490 мН/м при 1350 °С, що являється вищим, ніж для скляних розплавів (250-350 мН/м).

Величина зміни поверхневого натягу в області температур формування волокон (1450-1350°С для ряду основних порід, що можуть служити сировинною базою) досягає до 25 %.

Як показали результати експериментальних досліджень поверхневого натягу силікатних розплавів різних хімічних складів, найменшими значеннями поверхневого натягу  $\sigma_{\text{рг}}$  на всьому температурному діапазоні характеризується алюмосилікатне скло, в складі якого практично відсутні оксидні сполуки заліза та мінімальний вміст оксиду алюмінію, однак підвищений вміст  $\text{SiO}_2$  (рис. 4.29, розплав № 1), що добре корелює із високими значеннями кута змочування для цього складу розплаву (рис. 4.27). Із збільшенням вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в розплаві до 12÷17 % (розплави № 5, 6 та 4) відбувається ріст значень поверхневого натягу. Максимальними значеннями поверхневого натягу характеризуються розплави базальтової групи, що мають у своєму складі 5÷10 % оксиду цирконію (розплави № 8 та 9) та дещо менші значення  $\sigma_{\text{рг}}$  відмічаються для андезіто-базальту (розплав № 4).

Аналогічна закономірність спостерігається і для значень роботи адгезії (рис. 3.13 (б)). В той же час, характер залежностей значень  $\sigma_{\text{рг}}$  та  $A_n$  від



температури розплаву суттєво різняться: якщо для більшості складів розплавів із збільшенням температури величина поверхневого натягу  $\sigma_{\text{рг}}$  зменшується, то робота адгезії  $W_A$  навіть дещо зростає, що обумовлене збільшенням крайових кутів змочування (рис. 3.11) та, відповідно, і значень  $\cos \theta$  в залежності (3.12) при підвищенні температури розплаву.

При цьому, подібно до залежності для крайового кута змочування, звертає на себе увагу вкрай незначний вплив температури розплаву також і на характеристики поверхневого натягу та роботи адгезії для алюмосилікатного скла (розплав № 1).

Зі збільшення температури поверхневий натяг зменшується – енергія міжмолекулярної взаємодії зменшується, але доволі мало (температурний коефіцієнт поверхневого натягу складає лише  $(2...6) \cdot 10^{-5}$  Н/м·град, підвищення температури на 100 °С знижує поверхневий натяг приблизно на 1 % (рис. 3.13 (а)). Це підтверджується аналізом залежності поверхневого натягу розплавів від температури  $\sigma = f(t)$  як для алюмоборосилікатного скла так і для стекол базальтоподібного складу (діабази, базальти).

Невеликі показники поверхневого натягу звичайного скла (рис. 3.13 (а)) сприяють збільшенню розміру пухирів та виходу їх із скломаси, збільшені значення – сприяють їх зменшенню.

Більш високий рівень поверхневого натягу у розплавів стекол базальтоподібного складу зумовлює збільшення часу газовиділення та гомогенізації розплавів.

При наявності в розплаві неоднорідностей, склад яких відрізняється від основного складу скломаси, їх форма залежить від показника поверхневого натягу на межі основної скломаси та неоднорідностей. За умови більшого поверхневого натягу у включень ніж основної скломаси, можливе згортання їх в клубки (агрегати) та ускладнення розчинення. При більшому поверхневому натягу основного скла розчинення відбувається легко і маса стає однорідною [3].

Важливою характеристикою розплавів гірських порід є швидкість плавлення, яка залежить від сукупності процесів, що призводять до отримання гомогенної скломаси. Стосовно до гірських порід швидкість плавлення характеризується параметром сталої плавкості  $K$ , яка є функцією відношення масового вмісту тугоплавких оксидів до більш легкоплавких, та визначається як:

$$K = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2 + FeO + Fe_2O_3}{CaO + MgO + Na_2O + K_2O} \quad (4.6)$$

Із зменшенням значення сталої плавкості гірська порода легше піддається плавленню, тому для виробництва волокон переважно використовують породи, які мають  $K < 4,5$  [210]. Оцінка досліджуваних складів розплавів за параметром сталої плавкості (2) показує (рис. 4.30), що розплави базальтової групи (№ 4, 5, 8, 9, 10) (табл. 4.9) характеризуються найвищими значеннями  $K$ , що добре корелює із найвищими значеннями поверхневого натягу та роботи адгезії (рис. 4.29) та обумовлює використання для переробки вказаних складів гірських порід температур, що, як правило, перевищують 1450 °С.

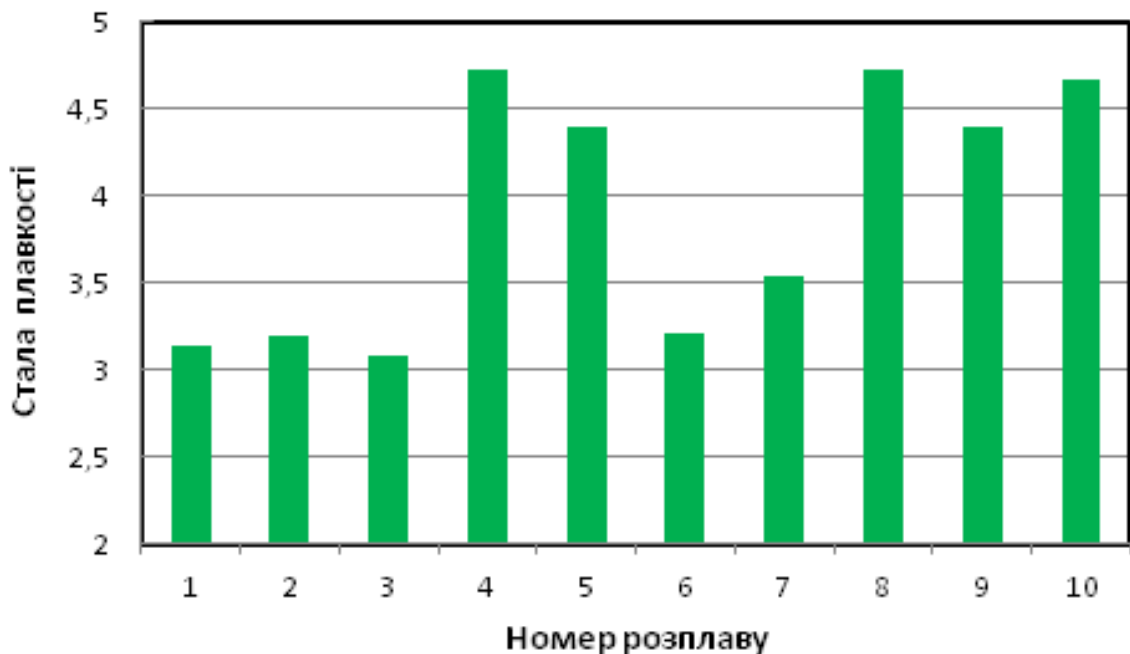


Рисунок 3.14 – Значення сталої плавкості  $K$  для досліджуваних розплавів

### 3.4 Мікроморфологія та кількісний мікроаналіз зразків сировини гірських порід, отриманих стекол та волокон

Як було зазначено раніше вивержені гірські породи – це фізико-хімічні системи отримані в результаті фізико-хімічних процесів, що відбувалися при застиганні та кристалізації розплавлених силікатних мас – магми. До складу магматичних порід входять породоутворюючі мінерали і акцесорні. Основними мінералами магматичних інтрузивів є біотит, кварц, калієвий польовий шпат, рогова обманка, олівін, піроксени, амфіболи, слюди. Акцесорні: циркон, апатит, хроміт, магнетит, рудний мінерал.

Компонентами при плавленні гірських порід та перетвореннях, які при цьому відбуваються, є сполуки: альбіт  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , анортит  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  або  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , діопсид  $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ , олівін  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ , авгіт  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$  або  $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$  та ін. [244-247].

Так як склад мінералів та їх відносна кількість – функції фізико-хімічних умов формування породи, породи відрізняються за хімічним складом.

Розподілення елементів в межах родовища залежить від рівня зрізу взятого тіла та місця відбору проби. Вміст елементів в гірських породах залежить від відносного вмісту в породоутворюючих, акцесорних мінералах та від входження цих елементів в один або декілька мінералів.

Наявність в складі сировини (породи) того чи іншого основного елементу (Si, Al, Ti,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Mg, Ca, Na, K та ін.) визначають найчастіше за допомогою класичного силікатного аналізу. Елементи – домішки (малі елементи або мікроелементи) часто неможливо точно визначити звичайним способом і ними нехтують. Але вони можуть відігравати немаловажну роль в отриманні розплавів, стекол та волокон.

За даними спектрального аналізу, методу рентгенівської флюоресцентності гірські породи можуть включати наступні елементи: Li, Be, B, Se, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sv, Y, Nb, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, La,

Hf, Ta, Pb, Bi, P, Th, Ce. В таблиці 3.10 наведений елементний склад гірських порід.

Таблиця 3.10 – Елементний склад гірських порід (% (мас.))

Елемент	Основні (базальти, габро)	Середні (діорити, андезитобазальти)	Ультраосновні (піроксеніти)
Li	0,000015	0,002	0,00005
Be	0,00004	0,0001	0,00002
B	0,0005	0,0015	0,0001
Sc	0,0024	0,00025	0,005
Ti	0,9	0,8	0,02
V	0,02	0,01	0,004
Cr	0,02	0,005	0,2
Mn	0,2	0,12	0,15
Co	0,002	0,001	0,02
Ni	0,016	0,0055	0,2
Cu	0,01	0,0035	0,002
Zn	0,013	0,00072	0,003
Ga	0,0018	0,002	0,0002
Ge	0,00015	0,00015	0,0001
As	0,0002	0,00024	0,00005
Sn	0,044	0,08	0,001
Y	0,002	-	-
Zn	0,01	0,025	0,003
Nb	0,002	0,0002	0,0001
Mo	0,00014	0,00009	0,00002
Ag	0,00001	0,000007	0,000005
Cd	0,000019	-	0,000005
Sn	0,00015	-	0,00005
Sb	0,0001	0,0001	0,00001
Ba	0,03	0,065	0,0001
La	0,0027	-	-
Hf	0,0001	0,0001	0,00001
Ta	0,000048	0,0007	0,0007
W	0,0001	0,0001	0,0001
Pb	0,008	0,0015	0,0015
Bi	0,0000001	0,000001	0,000001
P	0,14	0,16	0,16
Yb	0,0002	-	-
Th	0,0003	0,0007	0,0007
Ce	0,00045	-	-

Результати напівкількісного спектрального аналізу показали, що проби сировини гірських порід відрізняються за вмістом елементів. Це окремо стосується також сировини основного, середнього та ультраосновного складів в залежності від родовища. В гірських породах з досліджених родовищ, виявлені 33 мікроелементи.

Як показали дослідження, основні елементи, що входять до складу магматичних гірських порід: С, О, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, Н. Ці елементи є породоутворюючими і обумовлюють фазовий склад породи. Хімічний склад даних систем змінюється в широких межах [248].

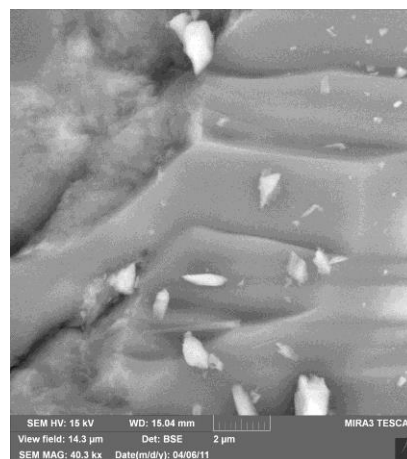
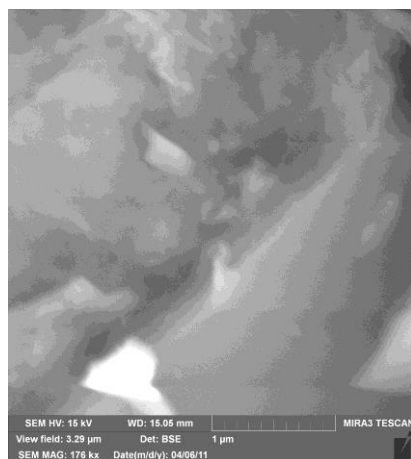
Для отримання волокон використовують волокна певного складу, так, наприклад, для отримання неперервних волокон, в основному, використовують гірські породи наступного хімічного складу (мас. %): SiO<sub>2</sub> (47,5 - 52,5); TiO<sub>2</sub> (0,2 - 2,0); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,0 - 18,0); FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,0 - 13,5); CaO (8,0 - 11,0); MgO (3,5 - 8,5); Mn < 0,2; R<sub>2</sub>O (2,5 - 6,0); SO<sub>3</sub> менше 0,2; інше менше 0,4 [179, 202].

Вказана сировина для виробництва волокон дозволяє отримувати базальтові волокна діаметром 7 - 18 мкм. Однак, як показують дослідження, спостерігаються відхилення у фізико-механічних властивостях волокон навіть з однієї партії. Причини мінливості характеристик трактують по-різному і до кінця не виявлені.

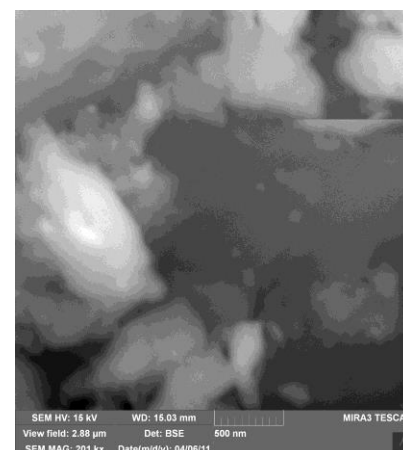
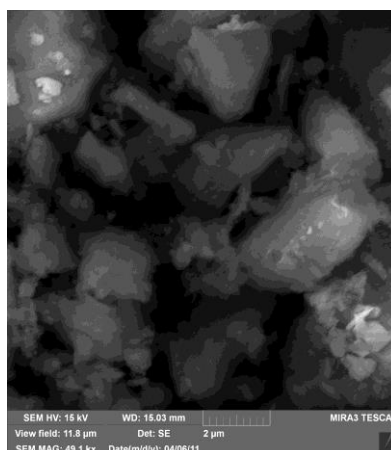
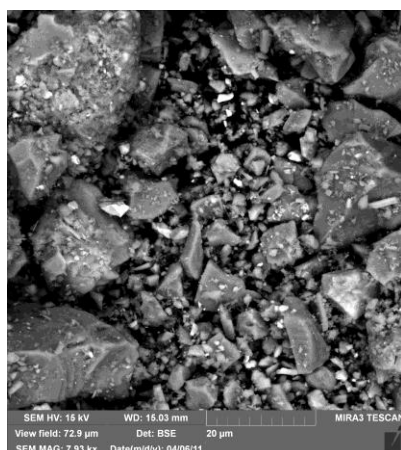
В даному підрозділі приведені дослідження складу зразків породи, скла та отриманих волокон в межах однієї плавки.

Аналіз мікроморфології зразків і кількісний мікроаналіз проводили з використанням растрового електронного мікроскопу Tescan Mira 3 LMU (Tescan, Чехія) та енергодисперсійного спектрометру Oxford Instruments X-Max 80mm<sup>2</sup> SDD (Oxford Instruments, Великобританія). Мікроморфологія зразків досліджувалась за допомогою реєстрації вторинних (детектори SE та InBeam) та пружно відбитих електронів (детектор BSE). Визначення елементного складу проводились в режимах Point ID та Аналізатор програмного забезпечення INCA.

На рис. 3.15 представлені фотографії проб базальту, використаного для виготовлення стекол та волокон.



а)



б)

Рисунок 3.15 – SEM проб базальту:

а) базальт (крихта, фракція 8 x 12мм; б) порошок, фракція  $\leq 1,8$  мм

Результати досліджень (рис. 3.15) вказують на зовнішню неоднорідність складу сировини в межах однієї проби, що підтверджується даними представленими в таблиці 3.11, так як мінеральні форми базальтів залежать від елементного складу та умов кристалізації системи: тиск – температура – склад (Т – Т – С), швидкості кристалізації фаз, швидкості охолодження та ін.

Таблиця 3.8 – Елементний склад гірської породи

Елемент	Порода базальт (крихта, фракція 8 x 12мм)		Порода базальт (порошок, фракція ≤ 1,8 мм)	
	Ваговий, %	Атомний, %	Ваговий, %	Атомний, %
C	3.76	6.54	-	-
O	47.87	62.56	55.00	69.94
Na	1.87	1.70	2.80	2.48
Mg	2.17	1.86	1.58	1.32
Al	5.96	4.62	9.05	6.82
Si	20.06	14.94	19.47	14.10
K	0.51	0.27	0.22	0.11
Ca	5.43	2.83	6.11	3.10
Ti	0.58	0.25	0.28	0.12
Fe	11.80	4.42	5.50	2.00
Всього	100.00		100.00	

Стекла отримували швидким охолодженням розплавів базальтів виготовлених в лабораторних електричних печах прямого нагріву при температурі 1450 °С з витримкою при даній температурі 6 год..

Базальтове скло при розгляді в оптичний мікроскоп та при не дуже великому збільшенні в електронний має вигляд доволі однорідного (рис. 3.16-3.17).

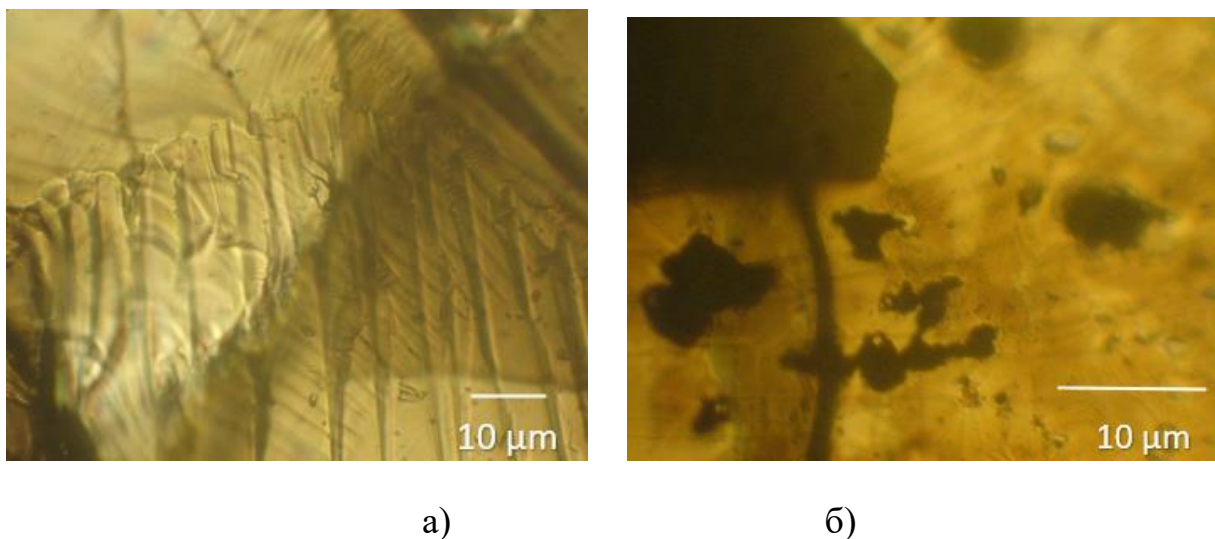


Рисунок 3.16 – Скло з розплавів гірських порід базальтоподібного складу: а) – прозоре скло; б) – скло з мікрровключеннями кристалів;

Але при подальшому збільшенні в ньому спостерігаються більш темні та світлі ділянки, які відрізняються за складом. Очевидно, це пов'язано з неповною дегазацією та гомогенізацією під час плавки при вказаній температурі.



а)

б)

Рисунок 3.17 – SEM: а) масивного скла та б) подрібненого скла в порошок

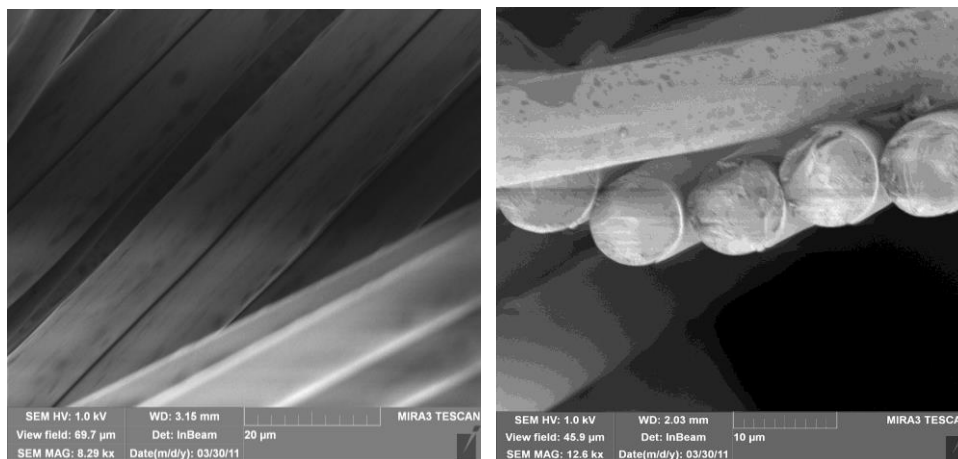


Порівняльний аналіз базальтових стекол також відрізняється за елементним складом, особливо вмістом заліза, однак спостерігається наявна тенденція до зниження різниці в складі порошкоподібного скла та вироблених волокон (таблиця 3.12).

Таблиця 3.12 – Елементний склад стекол та порошку неперервних волокон

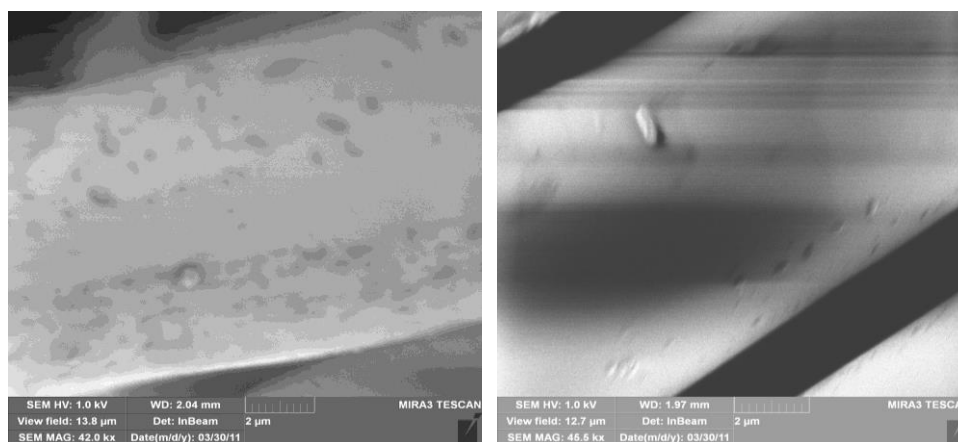
Еле- мент	Масивне скло		Масивне скло (порошок)		БНВ (порошок)	
	Ваговий, %	Атомний, %	Ваговий, %	Атомний, %	Ваговий, %	Атомний, %
C	1.11	1.73	3.13	5.49	3.49	6.17
O	64.72	75.74	48.18	63.55	47.30	62.75
Na	2.17	1.77	1.55	1.42	1.58	1.46
Mg	3.02	2.32	2.50	2.17	2.33	2.04
Al	5.92	4.11	5.20	4.06	4.92	3.87
Si	18.66	12.44	19.63	14.75	19.14	14.47
K	0.30	0.14	0.61	0.33	0.66	0.36
Ca	2.58	1.20	5.86	3.08	6.30	3.33
Ti	0.58	0.23	1.53	0.67	1.87	0.83
Fe	0.95	0.32	11.83	4.47	12.40	4.71
Всього	100.00		100.00		100.00	

Аналогічна та більш виражена картина спостерігається при дослідженні окремих неперервних волокон та їх суміші в порошкоподібному стані (рис. 3.18-3.19).



а)

б)



в)

Рисунок 3.18 – SEM неперервних волокон: а) неперервні волокна; б) переріз та поверхня волокон; в) поверхня волокон

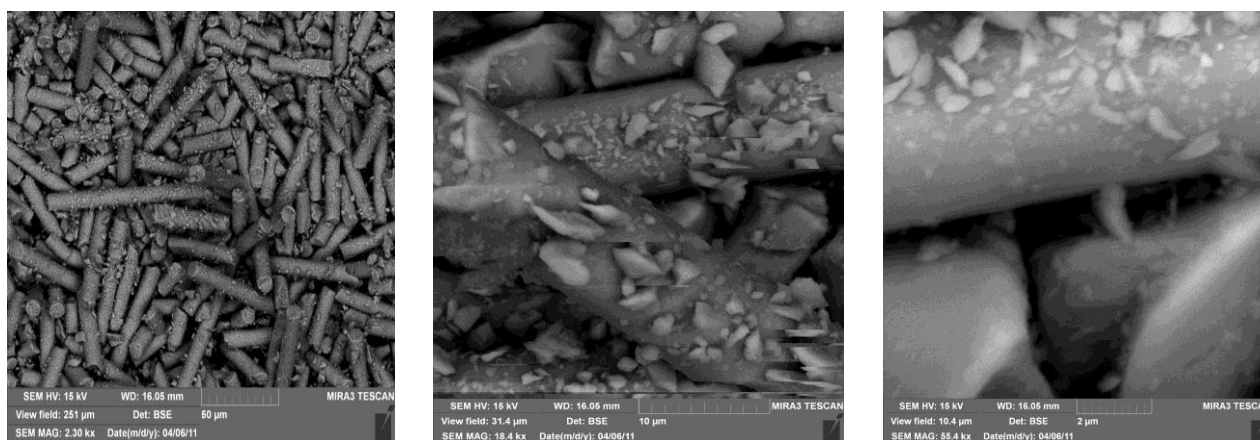


Рисунок 3.19 – SEM суміші неперервних волокон у порошкоподібному стані

Вибірковий мікросондовий аналіз вказує на відхилення в складі волокон, отриманих плавленням базальтів в електричній печі при температурі 1450 °С (Рисунок 3.20, таблиця 3.13).

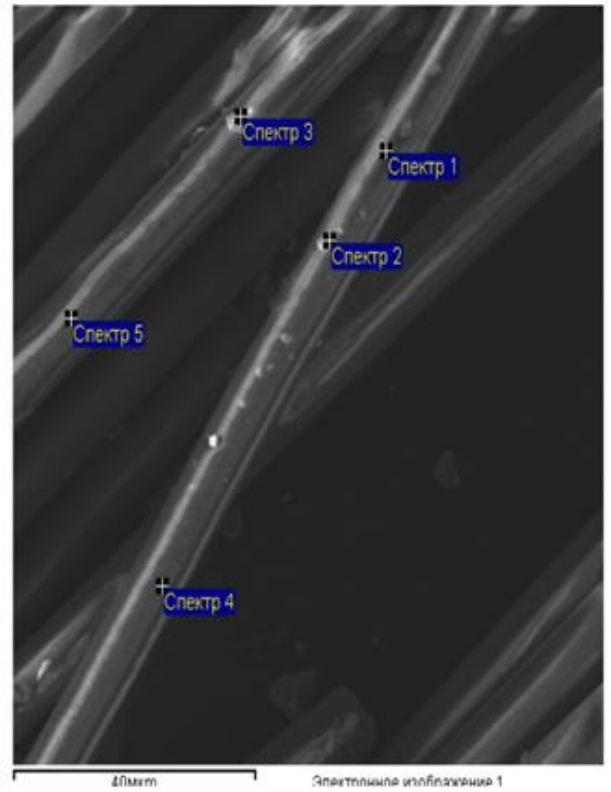


Рисунок 3.20 – SEM неперервних волокон

Такі відхилення у складі досліджуваних зразків зумовлюють появу поверхневих дефектів на волокнах та в подальшому впливають їх на фізико-механічні характеристики.

Таким чином, природні гірські породи мають доволі неоднорідну будову, пов'язану з наявністю різного роду вкраплень.

Базальтове скло також включає деякі вкраплення різного ступеню удосконалення та скритокристалічні фази, очевидно пов'язані з процесами перекристалізації в переохолодженому розплаві.

Відхилення у складі та поверхневі дефекти на волокнах в подальшому впливають їх на фізико-механічні характеристики.

Таблиця 3.13 – 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.
С К	12.67	16.02	7.53	9.08	9.08	16.02	7,53	11,77	4.83
О К	45.95	45.44	45.36	46.93	48.36	48.36	45.36	46.41	1.26
Na К	1.46	1.32	1.41	1.54	1.74	1.74	1.32	1.49	0.16
Mg К	1.95	1.84	2.15	2.22	2.59	2.59	1.84	2.15	0.29
Al К	3.66	3.28	4.43	4.07	4.87	4.87	3.28	4.06	0.62
Si К	12.16	11.00	16.77	13.74	16.39	16.77	11.00	14.01	2.54
К К	0.25	0.21	0.65	0.21	0.29	0.65	0.21	0.32	0.19
Ca К	2.01	1.74	6.72	2.57	2.38	6.72	1.74	3.09	2.06
Ti К	0.41	0.41	1.38	0.56	0.45	1.38	0.41	0.64	0.42
Fe К	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	

Знання одного елементного складу часто недостатньо. Для більш повної характеристики необхідне знання складного хімічного складу, що встановлюють шляхом кількісного визначення всіх складних хімічних речовин (з'єднань), що є складовими любого матеріалу. Так, елементарний хімічний склад в межах однієї сировини коливається. Але й за цими даними у відомій мірі вже можна судити про якість та придатність сировини для отримання того чи іншого виду волокон.

### 3.5 Висновки до розділу

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. Густина волокна більше густини скла 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 %).

3. Найвищими значеннями модуля пружності (92÷93 ГПа) відзначаються волокна, отримані із розплавів з мінімальним вмістом  $SiO_2$  (43-48 %)  $Al_2O_3$  (15-17 %).

4. Показано, що в'язкість силікатних розплавів змінюється в досить широких межах в залежності від складу сировини. Зсувна в'язкість в температурному діапазоні (1450-1300 °С) для досліджених різних видів розплавів гірських порід змінюється при температурі 1450 °С в межах від 18 дПа·с до 280 дПа·с і при 1300 °С, відповідно, від 51 до 1290 дПа·с.

5. Розплави алюмосилікатних нейтральних стекол, у складі яких відсутні сполуки заліза, характеризуються стабільно високим значенням крайового кута змочування (на рівні 35÷40°) та найменшими значеннями  $\sigma_{т-р}$  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 температури у порівнянні із розплавами, що

не вміщують оксидів заліза.

6. На відміну від розплавів алюмосилікатних стекел, кут змочування для силікатних стекел 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. Суттєво менші значення крайових кутів змочування при всіх температурах відмічаються для діабазів, які мають в своєму складі найменший вміст  $\text{SiO}_2$ .

7. Введення в склад розплавів гірських порід (базальтів та андезіто-базальтів) (5–10) %  $\text{ZrO}_2$  суттєво підвищує рівень величин кутів змочування та поверхневого і адгезійного натягу на всьому температурному діапазоні досліджень у порівнянні з аналогічними складами базальтових розплавів без оксиду цирконію.

8. Введення в склад розплаву базальту 5 %  $\text{TiO}_2$  також збільшує кут змочування при всіх температурах.

9. Значення поверхневого натягу зменшуються з ростом температури. В залежності від хімічного складу, для розплавів досліджених гірських порід він змінюється від 350 до 420 мН/м при 1450 °С та від 390 до 470 мН/м при 1350 °С, що являється вищим, ніж для скляних розплавів (250-350 мН/м).

10. Величина зміни поверхневого натягу в області температур формування волокон (1450-1350°С для ряду основних порід, що можуть служити сировинною базою) досягає до 25%.

11. Розплави базальтової групи характеризуються найвищими значеннями сталої плавкості, що добре корелює із найвищими значеннями поверхневого та адгезійного натягу та обумовлює використання для переробки вказаних складів гірських порід температур, що, як правило, перевищують 1450 °С.

12. Мікроморфологія та кількісний мікроаналіз показує, що стекла та волокна з гірських порід мають доволі неоднорідну будову, пов'язану з наявністю різного роду вкраплень. Відхилення у складі та поверхневі дефекти на волокнах в подальшому впливають їх на фізико-механічні характеристики.

## РОЗДІЛ 4

### ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ РОЗПЛАВІВ $TiO_2$ ТА $ZrO_2$ НА ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ ТА ОТРИМАНИХ З НИХ ВОЛОКОН

#### 4.1 Модифікування розплавів оксидом титану

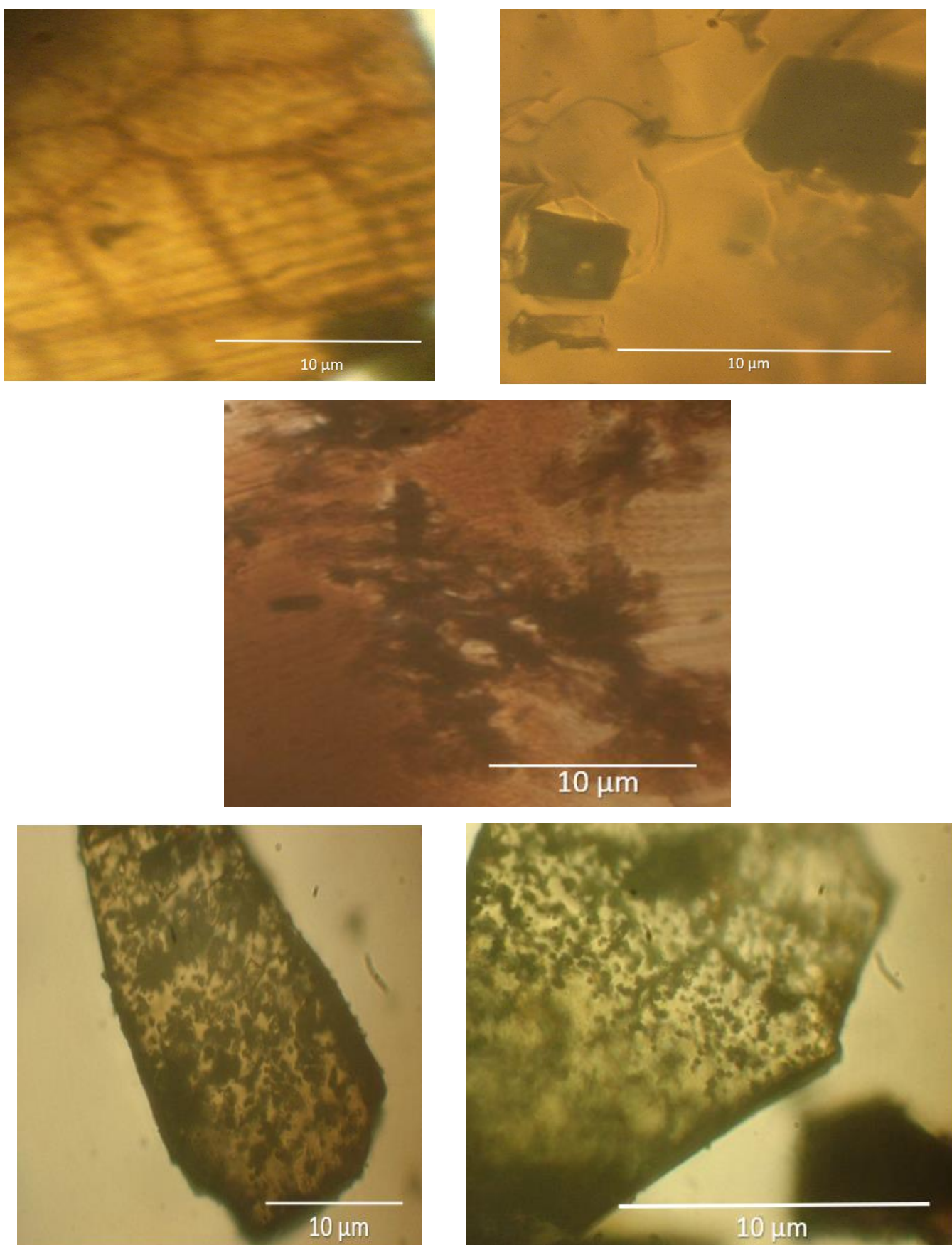
Модифіковані стекла і волокна (неперервні, грубі та штапельні волокна) із гірських порід із добавками оксиду титану  $TiO_2$  отримували на основі базальту та  $TiO_2$  (ільменіт або рутильна модифікація). В таблиці 4.1 приведені хімічні склади базальту, із добавками  $TiO_2$  на основі яких отримували модифіковані стекла [249].

Таблиця 4.1 – 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

Стекля отримували швидким охолодженням («загартуванням» в холодну воду) розплавів базальтів виготовлених в лабораторних електричних печах прямого нагріву при температурі (1450-1500) °С з витримкою при даній температурі 5 годин.

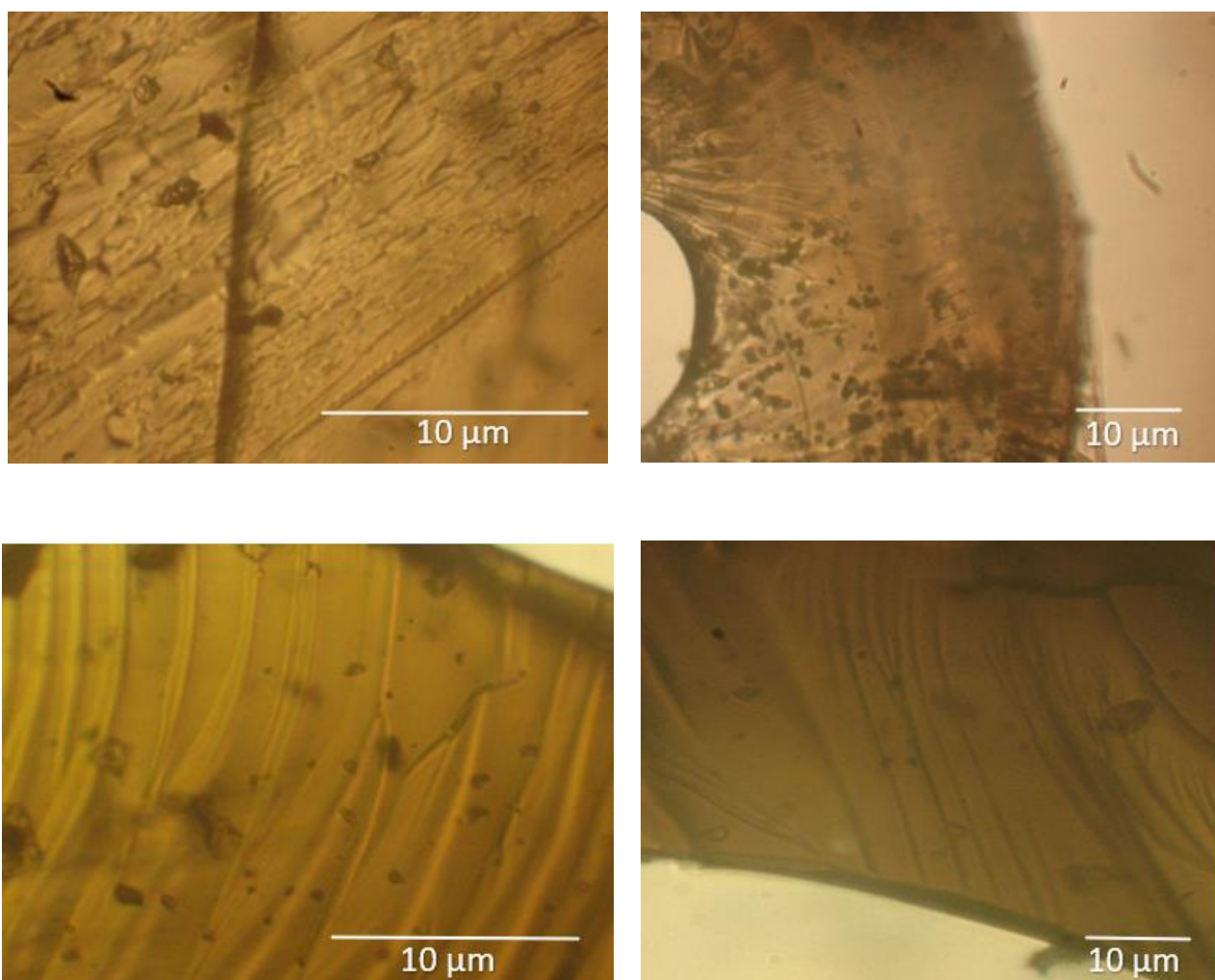
На рис. 4.1-4.3 показані синтезовані стекла та волокна на основі базальтів із додаванням 5; 3,2; 2,5 % (мас.)  $TiO_2$  у вигляді ільменіту.



(a)

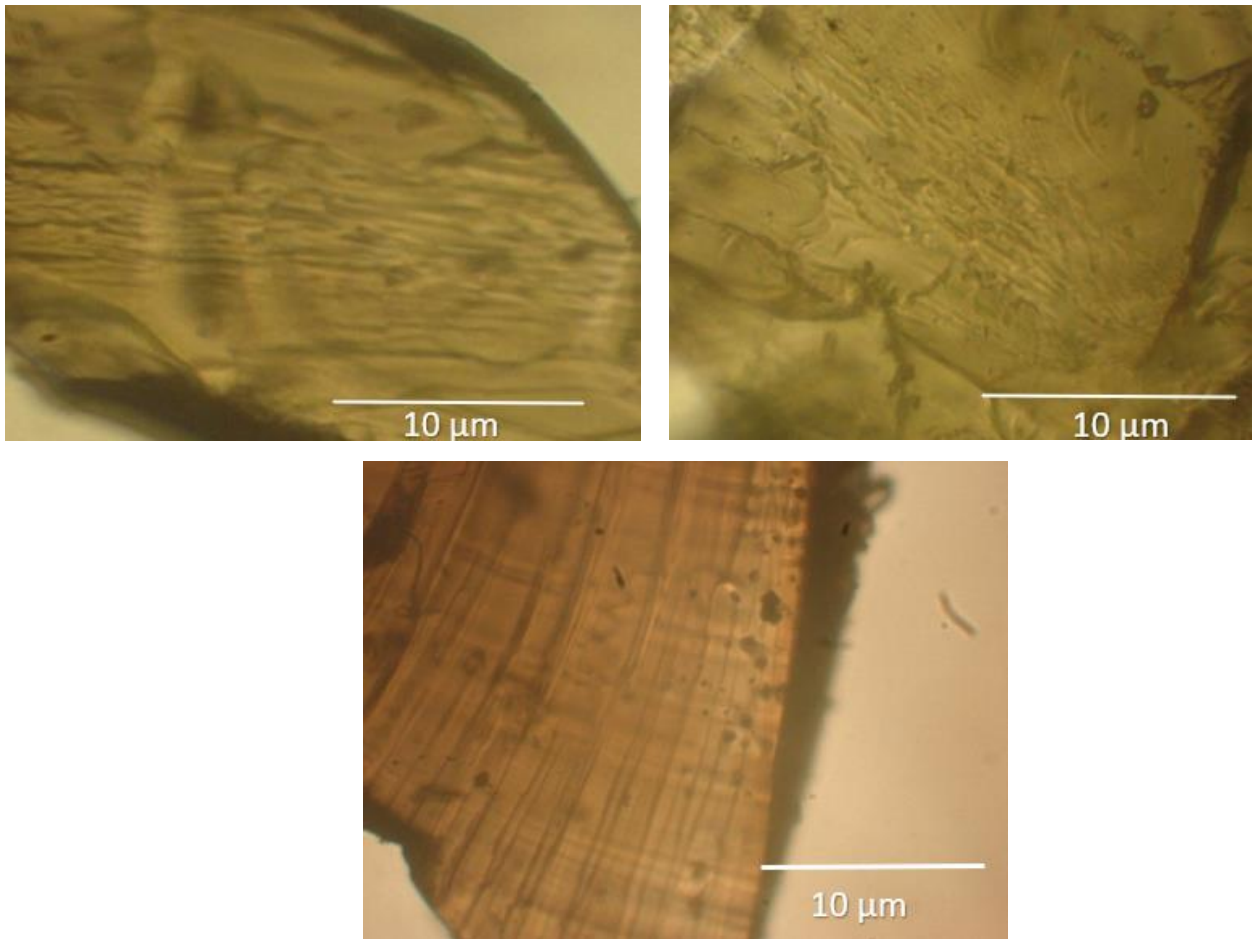
Рисунок 4.1 – Скло з розплавів базальту та ільменіту (початок)





б)

Рисунок 4.1 – Скло з розплавів базальту та ільменіту (продовження)



в)

Рисунок 4.1 – Скло з розплавів базальту та ільменіту (продовження): а) базальт + 5 % (мас.) ільменіту; б) базальт + 3,75 % (мас.) ільменіту; в) базальт + 2,5 % (мас.) ільменіту

Дані мікроскопії (рис.4.1) показують, що в середині утворених мікронеоднорідностей при охолодженні розплаву відбувається мікророзшарування, спостерігаються ділянки із різним розміром включень, а також із об'єднанням їх в більш великі агрегати. Така структура стекол, характерна для метастабільної ліквідації. Причиною метастабільної ліквідації може бути перехід частини титану від четверної до більш властивій йому шестерної координації при зниженні температури розплаву (стекла) в процесі формування. Наслідком структурної несумісності комплексів ( $\text{TiO}_3$ ) з кремнекисневою основою є виділення  $\text{Ti}^{4+}$  із сітки стекла з утворенням фаз, збагачених  $\text{TiO}_2$ . Збільшення вмісту алюмосилікатної складової в стеклах

досліджуваної системи сприяє прискоренню процесів фазового розшарування [138-139].

Для стекол на основі базальтів і 5 % (мас.)  $\text{TiO}_2$  характерна неоднорідна структура (рис.4.1), в структурі наявні кристалічні включення. У той же час при додаванні  $\text{TiO}_2$  в кількості 3,75; 3,2 і 2,5 мас. % спостерігається більш однорідна структура стекол (рис.4.1(б)). Очевидно при додаванні  $\text{TiO}_2 \geq 4$  % (мас.) зростає ризик розстеклування і скло набуває неоднорідне темне забарвлення.

Аналогічна картина спостерігається при отриманні волокон. Мікроскопічні дослідження базальтових волокон з добавками оксидів титану (5 % (мас.)) (рис.4.2) показують, що поверхня їх відносно гладка, але з яскраво вираженими дефектами та шорсткуватостями, що визвані кристалічними включеннями.

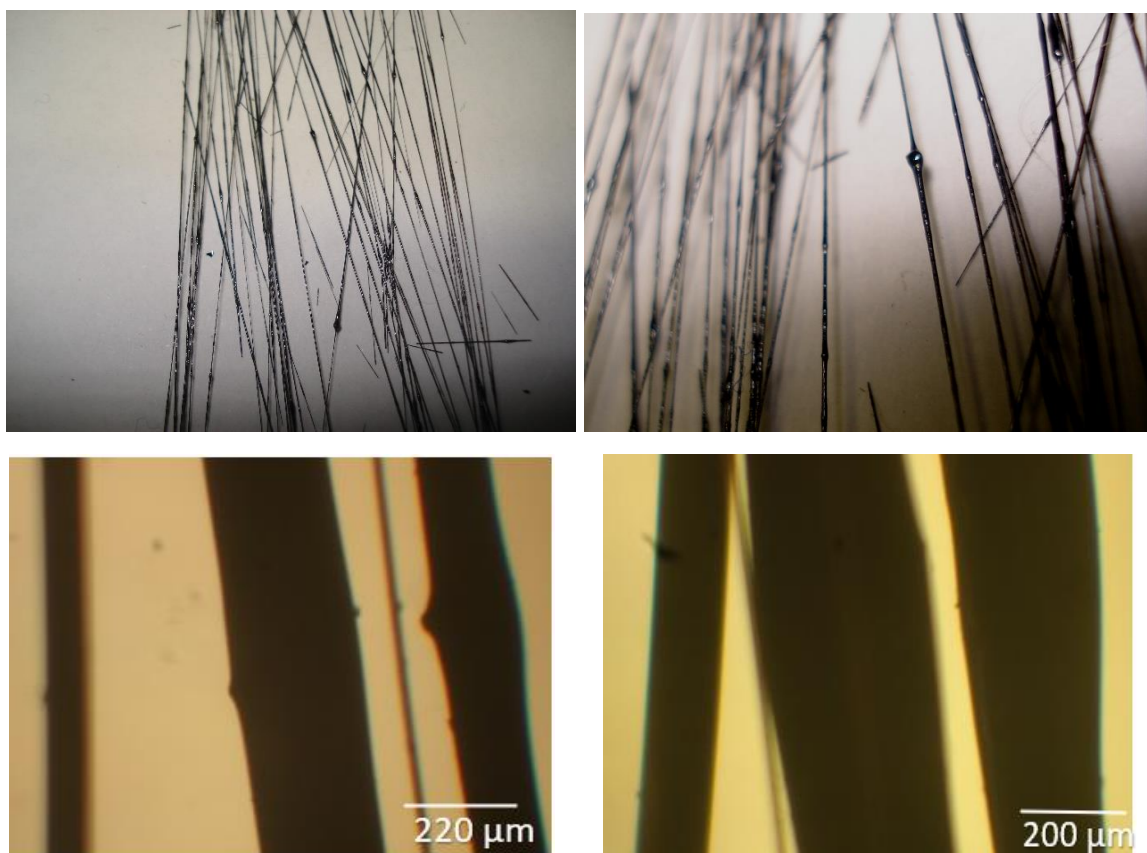


Рисунок 4.2 – Грубі волокна діаметром 50-250 мкм із базальту із додаванням ільменіту (5 % (мас.))

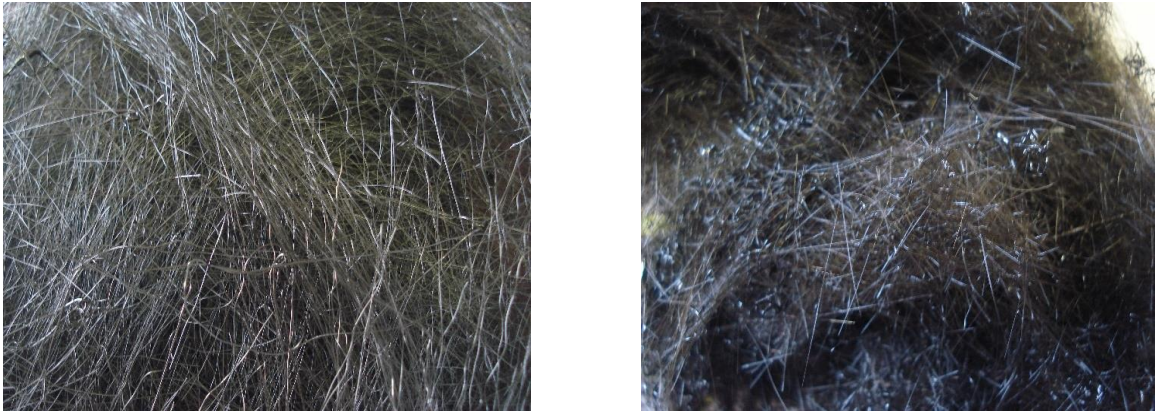


Рисунок 4.3 – Штапельні волокна діаметром до 50 мкм із базальту із додаванням ільменіту (5 % (мас.))

На рис. 4.4 приведені ІЧ – спектри поглинання стекол та волокон з базальту із добавками ільменіту.

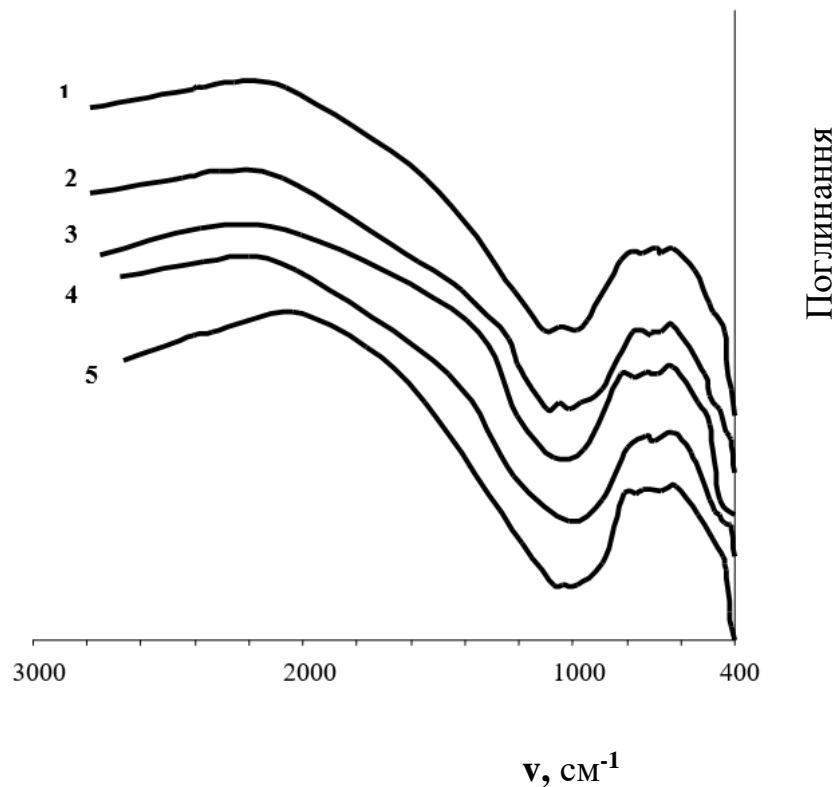
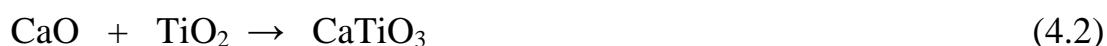


Рисунок 4.4 – ІЧ – спектри поглинання базальтових модифікованих стекол та волокон: 1 - волокно із базальту та ільменіту (3,75 % (мас.)); 2 - скло із базальту та ільменіту (3,75 % (мас.)); 3 - скло із базальту та ільменіту (2,5 % (мас.)); 4 - скло („корольок”) із базальту та ільменіту (3,75 % (мас.)); 5 - волокно із базальту та ільменіту (2,5 % (мас.))

Думки про координаційний ефект титану в стеклах досить неоднозначні, що зумовлено асиметрією координаційної сфери титану [205-207]. З цим пов'язують його схильність до утворення титанильної групи і можливість утворення квадратної, а не тетраедричної координації з киснем, не спостерігається ізоморфного заміщення титаном кремнію в тетраедричних позиціях, але схильність до утворення титанокремнійкисневих поліаніонів проявляється у титану досить чітко (рис.4.4).

Автори [250-251] звертають увагу на безпосередній вплив катіонів  $R^+$  або  $R^{2+}$  на парціальні властивості оксиду титану в стеклах, що свідчить про їх безпосереднє сусідство з координаційною сферою титану. Цим пояснюється висока розчинність оксиду титану в силікатних розплавах, які містять досить велику кількість  $R_2O$  та  $RO$ , тоді як розчинність  $TiO_2$  в розплаві кремнезему доволі обмежена. Взаємодію  $R_2O$  та  $RO$  з  $TiO_2$  можна виразити реакціями:



В присутності кремнезему в системах утворюються не титанати, а титаносилікати натрію та кальцію:  $Na_2 TiSi_4O_{11}$ ,  $Na_2 TiSiO_5$ ,  $Ca TiSiO_5$ .  $TiO_2$  легко розчиняється в розплавах  $R_2O - SiO_2$  та  $RO - SiO_2$ , стає малорозчинним в присутності значної кількості  $Al_2O_3$  [205]. Це явище пояснюють таким чином: катіони  $R^+$  та  $R^{2+}$ , будучи асоційовані з алюмокремнійкисневими аніонами, не приймають суттєвої участі в реакціях, необхідних для розчинення  $TiO_2$  в розплаві, внаслідок чого двоокис титану відторгається в іншу фазу - рідку чи кристалічну.

Визначення температури верхньої межі кристалізації  $t_{вмк}$ , вязкості розплавів та температурний інтервал волокнутворення наведені в табл.4.2. на рис.4.5-4.7.



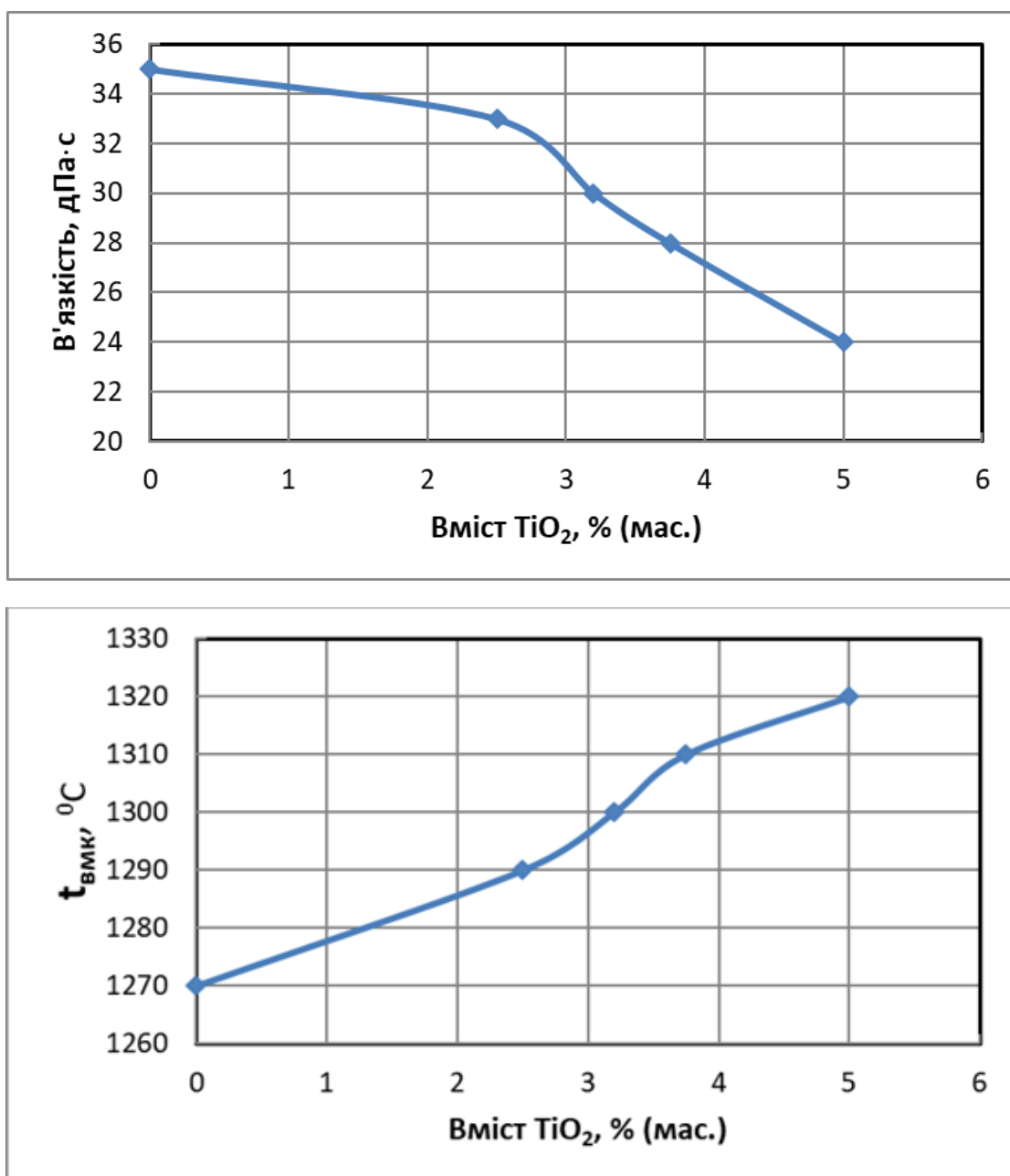


Рисунок 4.5 – Залежність в'язкості при 1450 °C (а) та температури верхньої межі кристалізації  $t_{\text{ВМК}}$  (б) від вмісту TiO<sub>2</sub> в розплаві базальту

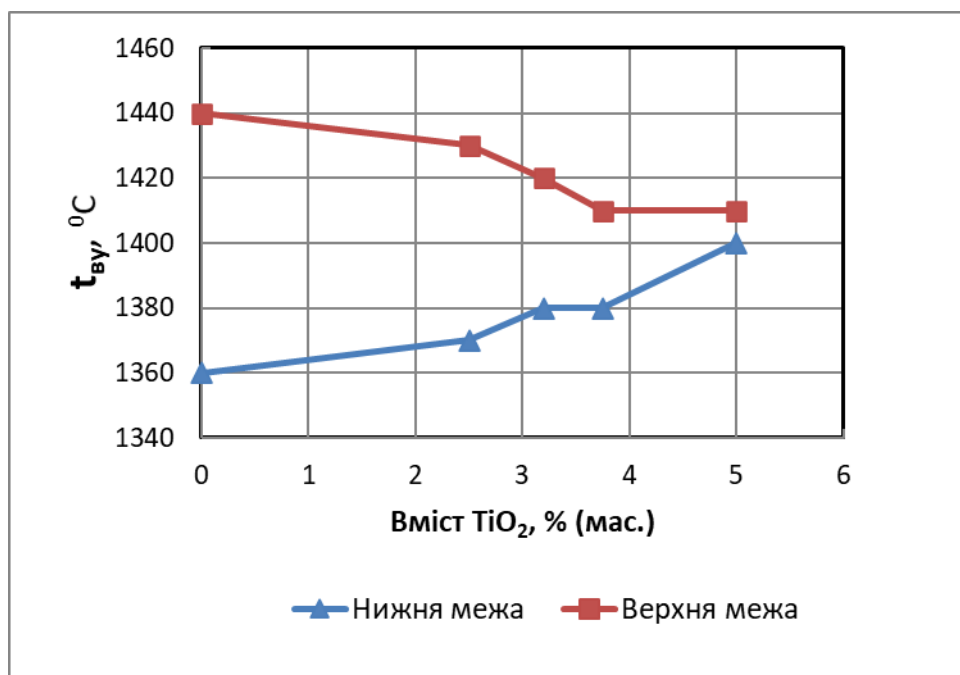
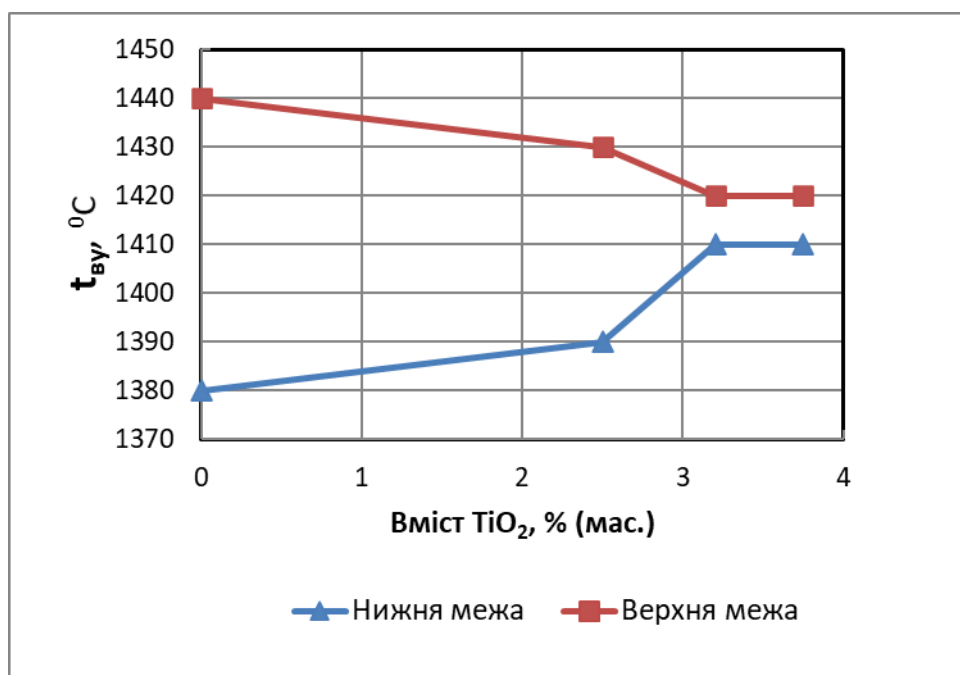


Рисунок 4.6 – Температурна залежність верхньої і нижньої межі волокнуутворення для неперервних волокон (а) та грубих волокон (б) від вмісту  $\text{TiO}_2$  в розплаві базальту

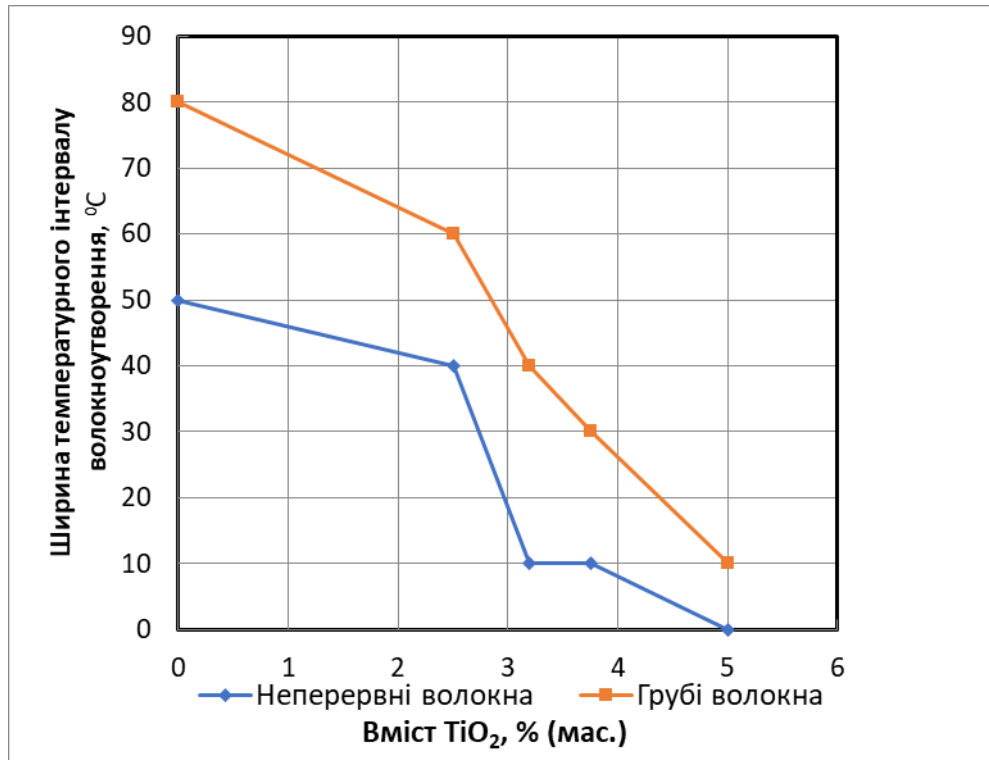


Рисунок 4.7 – Залежність ширини температурного інтервалу волокноутворення від вмісту  $\text{TiO}_2$  в розплаві базальту

Введення добавок оксиду титану призводить до збільшення температури верхньої межі кристалізації  $t_{\text{вмк}}$  розплавів (рис.4.5(б)); швидкості утворення кристалів та їх агрегатів, (рис.4.5(а)) та, як наслідок, звуження температурного інтервалу волокноутворення (рис.4.6-4.7), що ускладнює процес і робить майже неможливим отримання неперервних волокон діаметром від 7 до 30 мкм.

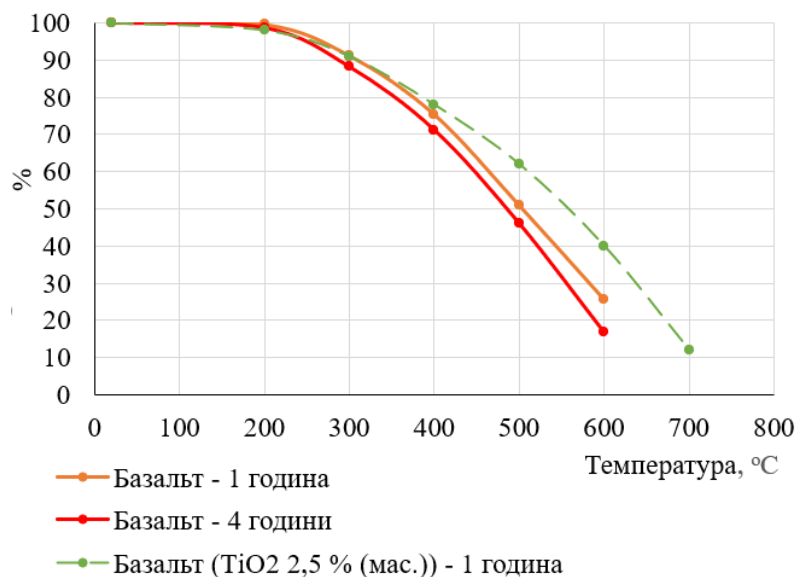
Дослідження можливості застосування оксиду титану в скловиробництві як складової частини склоутворюючих оксидів показали, що поведінка його в стеклах визначається як індивідуальною природою самого оксиду так і співвідношенням його з іншими компонентами: збільшення вмісту  $\text{TiO}_2$  в стеклах супроводжується збільшенням їх густини (таблиця 4.2) та хімічної стійкості.



Таблиця 4.2 – Діаметр та густина волокон

Склад сировини	Скло	Волокна	
	Густина, $\rho_v, 10^3 \text{ кг/м}^3$	Діаметр, $d_v, \text{ мкм}$	Густина, $\rho_v, 10^3 \text{ кг/м}^3$
Базальт	2,8-2,91	9	2,75
		15	2,75
		90	2,77
		120-140	2,76-2,78
		150-180	2,76-2,78
Базальт та ільменіт (2,5; 3,75; 5 % (мас.))	2,9-3,02	9	2,79
		16	2,79-2,81
		95	2,8-2,85

Волокна модифіковані  $\text{TiO}_2$  мають підвищену температуростійкість по зрівнянню з вихідними базальтовими волокнами хоча абсолютні показники міцності на розтяг значно знижуються для модифікованих волокон і становлять 700 Мпа для волокна діаметром 16 мкм (2,5 % (мас.)  $\text{TiO}_2$ ). Вплив температури на зміну міцності представлено на рис.4.8.

Рисунок 4.8 – Температуростійкість модифікованих  $\text{TiO}_2$  волокон

На рис. 4.9 представлені показники хімічної стійкості в штучному цементному середовищі після 3-х годин кип'ятіння для стекол різного складу.

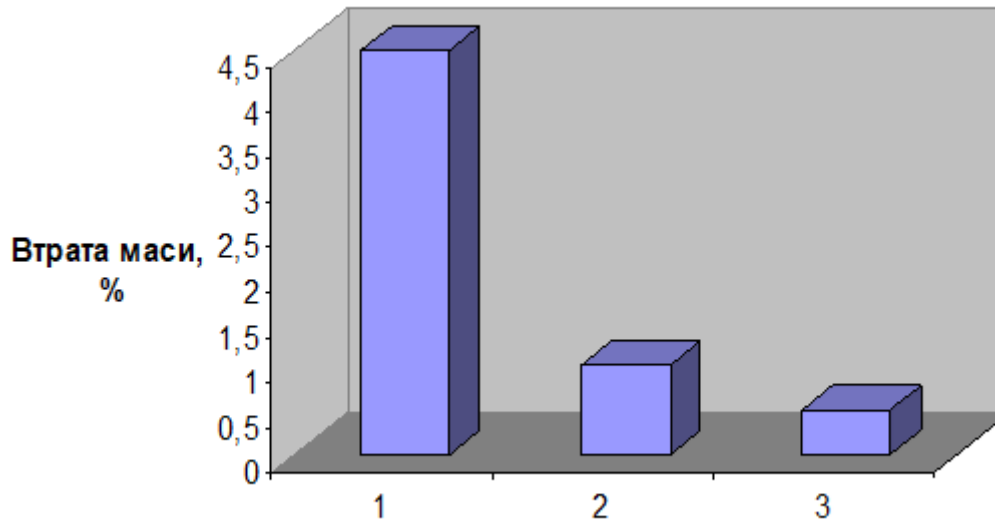


Рисунок 4.9 – Втрата маси волокнами різних складів після 3-х годин кип'ятіння в штучному цементному середовищі: 1- скловолокно (Е- склад); 2 - базальтові волокна; 3- базальтові волокна з добавками  $TiO_2$  (3,75 % (мас.))

Збільшення показників хімічної стійкості стекол та волокон завдяки вмісту  $TiO_2$  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 сприятиме покращенню екологічного стану.

## 4.2 Модифікування розплавів оксидом цирконію

Модифіковані стекла із гірських порід отримували із 11-ти видів вихідної сировини на основі андезито-базальту (неперервні, грубі та штапельні волокна) та базальту (супертонкі штапельні волокна) у вихідному стані та з добавками  $ZrO_2$  % (мас.) у вигляді цирконію діоксиду, та цирконового концентрату [252].

Хімічні склади шихт андезито-базальту та базальту, на основі яких отримували модифіковані стекла, приведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Хімічний склад сировини

Склад шихти, % (мас.)		Вміст оксидних фаз, % (мас.)									
Андезито- базальт	ZrO <sub>2</sub> (цирконію діоксид)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
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 <sub>2</sub> (цирконію діоксид)										
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

Електронно-мікроскопічні дослідження модифікованих стекел на основі андезіто-базальту із додаванням оксиду цирконію показали нерівномірне розподілення  $ZrO_2$  в базальтовому розплаві та стеклах (рис. 4.9-4.10) [253].

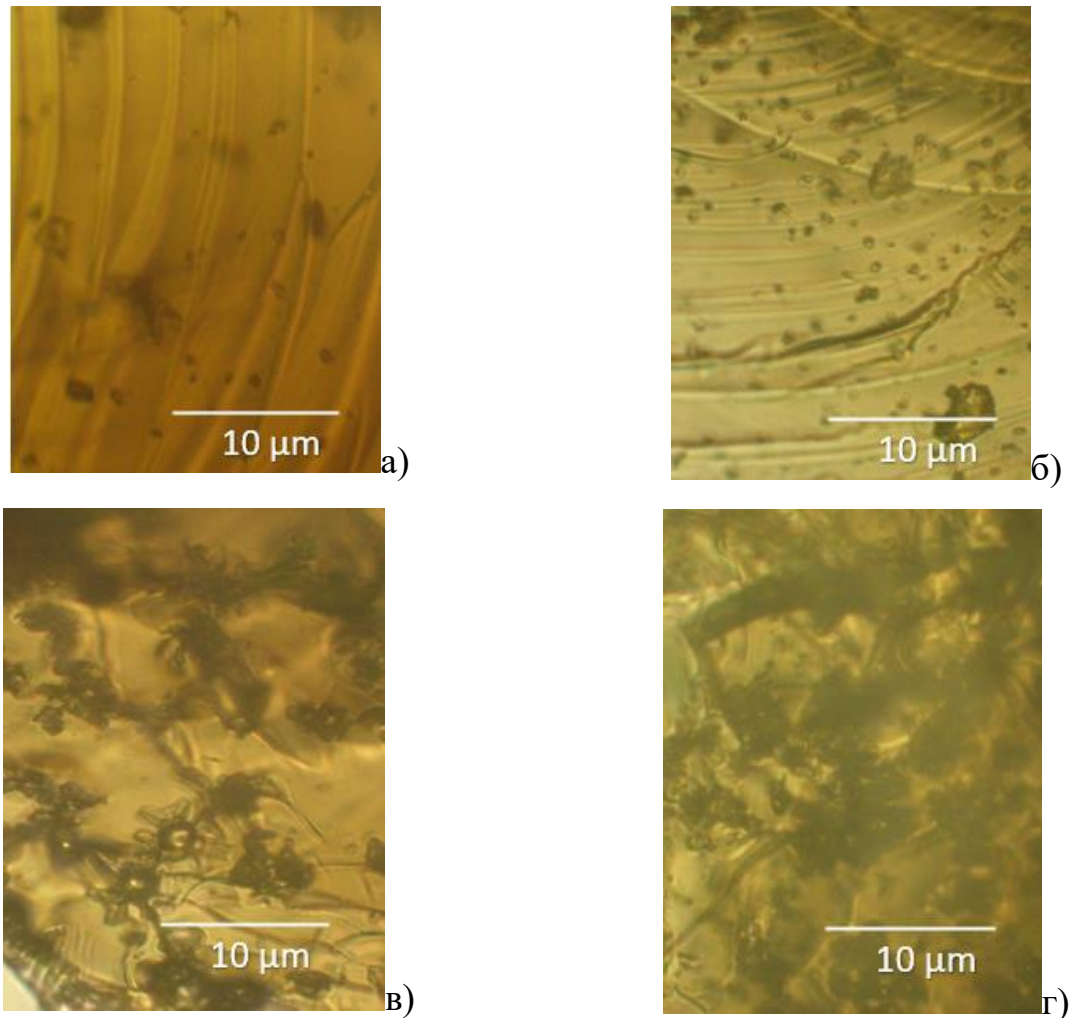


Рисунок 4.9 – Мікроструктура стекел на основі базальтоподібної сировини із додаванням  $ZrO_2$ : а) – андезіто-базальт + 1 % (мас.) оксиду цирконію; б) – андезіто-базальт + 2,5 % (мас.) оксиду цирконію; в) – андезіто-базальт + 5 % (мас.) оксиду цирконію; г) – андезіто-базальт + 10 % (мас.) оксиду цирконію

Видно (рис. 4.9), що застигле скло з різним вмістом оксиду цирконію має достатньо неоднорідну дрібнокристалічну структуру. Після кристалізації скла частинки  $ZrO_2$  розташовуються переважно у вигляді конгломератів по границях скляної фази (рис. 4.9, (б),(в)). Із збільшенням вмісту  $ZrO_2$  в розплаві збільшуються розміри конгломератів (рис. 4.9, (г)).

Визначено, що застигле скло характеризується відносно високою густиною  $(2,89 - 3,0) \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ , незначною поруватістю  $(0,99 - 1,8) \%$  та високою твердістю.

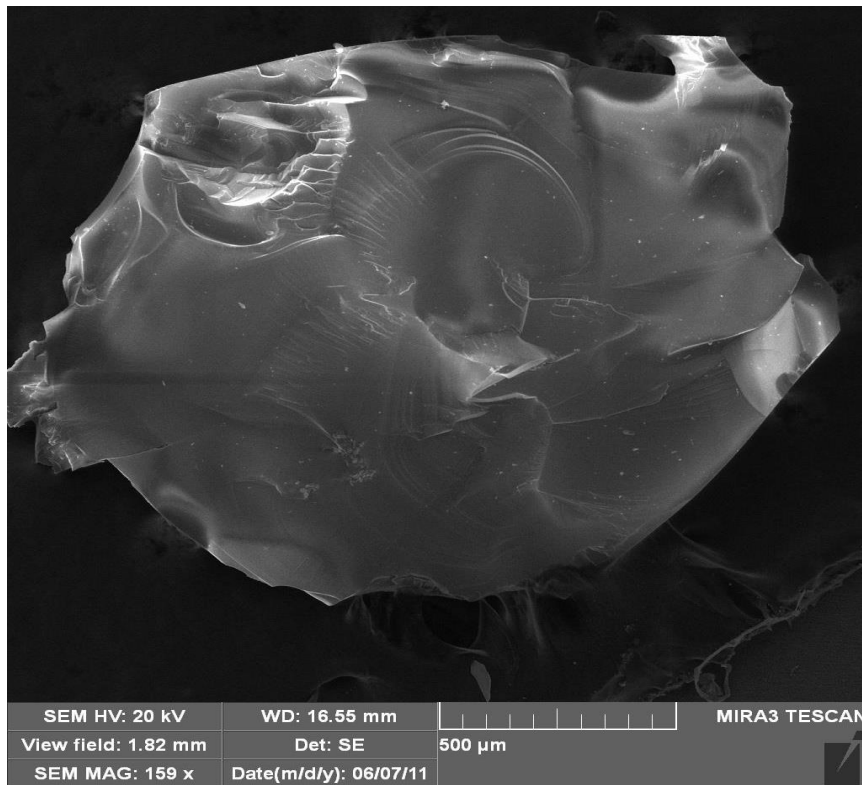


Рисунок 4.10 – SEM- зображення скла на основі андезито-базальту, модифікованого 10 мас. %  $\text{ZrO}_2$

Як видно з рис.4.10, поверхня злому скла на основі андезито-базальту, модифікованого 10 % (мас.)  $\text{ZrO}_2$  має кристалічні «вкраплення».

Неоднорідність структури по січенню та вповдовж мають волокна із гірських порід та силікатних систем, отриманих із розплавів стекол, що містять різного роду домішки (наприклад, із додаванням  $\text{ZrO}_2$ ) при температурі 1450–1500 °C (рис. 4.39). Їх вміст у волокнах може досягати  $(0,3-5,0) \%$  по масі скла.

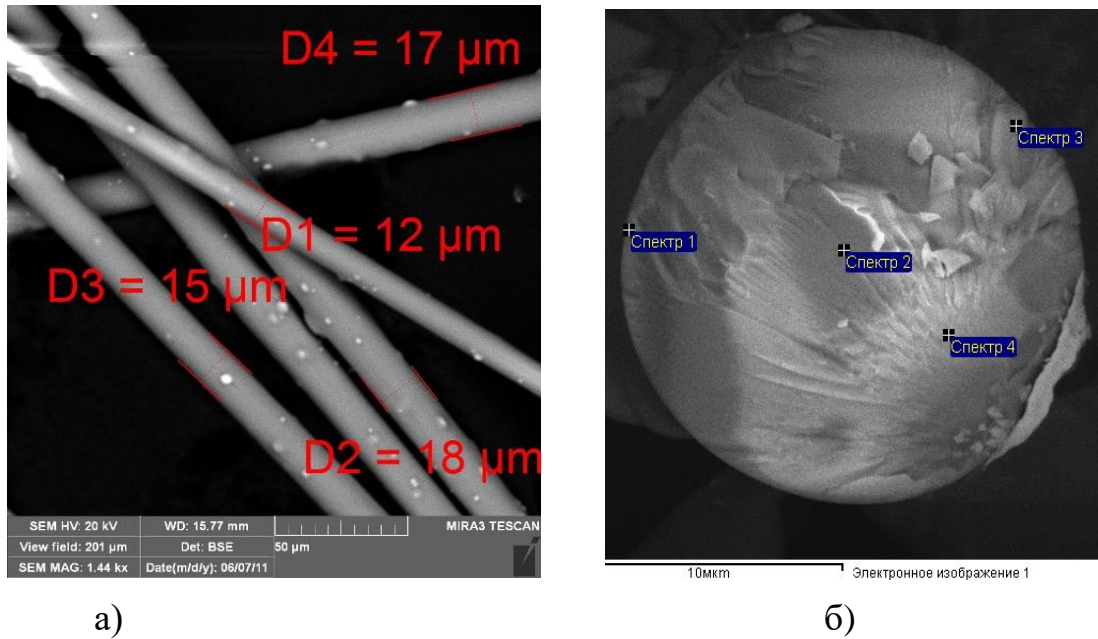


Рисунок 4.39 – Мікрофотографії волокон із додаванням  $ZrO_2$ : а) вповодж волокон; б) поперек волокон

Даний характер поверхні аналогічний для усіх видів досліджуваних волокон, отриманих в лабораторних умовах. На поверхні волокон чітко виражені нерозплавлені включення  $Zr^{4+}$ , що призводить до нерівномірності механічних властивостей волокон, зниженню їх середнього рівня та в подальшому обривності під час виробки.

Мікрозондовий аналіз підтверджує відхилення в складі волокон, отриманих плавленням андезито-базальтів в електричній печі при температурі 1450-1500 °C (табл. 4.12).

Таблиця 4.12 – Вибірковий мікрозондовий аналіз складу волокон із додаванням  $ZrO_2$

Спектр (рис.4.36)	Хімічні елементи									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Zr	Всього
	Ваг. %									
Спектр 1	7.58	46.96	1.27	1.98	3.82	14.38	2.68	18.62	2.71	100.00
Спектр 2	10.15	46.22	1.21	2.05	4.18	15.11	2.46	15.66	2.96	100.00
Спектр 3	5.44	37.64	-	3.19	9.67	34.55	9.51	-	-	100.00
Спектр 4	5.25	48.59	1.51	2.46	4.16	15.47	2.48	20.07	-	100.00
Макс.	10.15	48.59	1.51	3.19	9.67	34.55	9.51	20.07	2.96	
Мін.	5.25	37.64	1.21	1.98	3.82	14.38	2.46	15.66	2.71	

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 табл.4.4 та рис. 4.11 (а), 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 оксиду цирконію призводить також до суттєвого збільшення температури верхньої межі кристалізації розплавів,  $t_{ВМК}$  (рис. 4.11, (б)) від 1240 до 1390 °С.

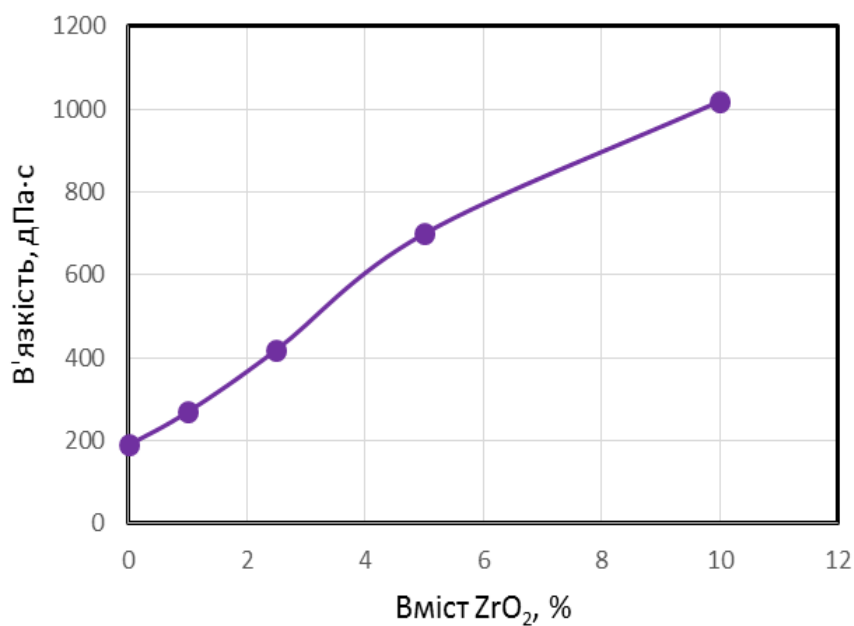


Таблиця 4.4 – Тривалість витримки та властивості розплавів

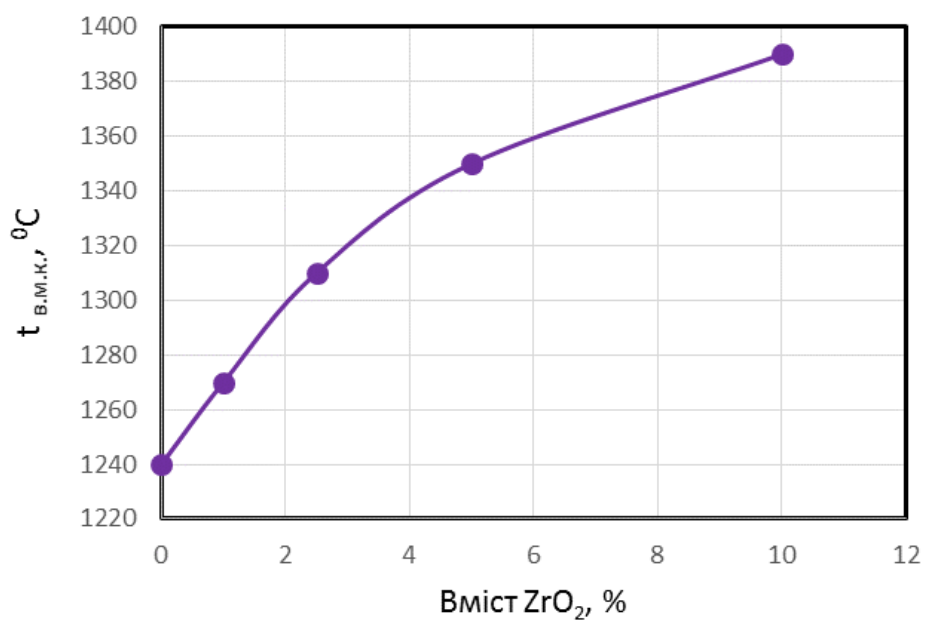
Склад шихти, % (мас.)		Час витримки розплаву при 1600 °C	$t_{\text{вмк}}$ , °C	В'язкість при 1450 °C, дПа·с	Температурний інтервал волокноутворення ( $t_{\text{в.у.}}$ ) неперервних волокон, °C	
Андезито- базальт	ZrO <sub>2</sub> (цирконію діоксид)					Ширина $t_{\text{в.у.}}$ , °C
100,0	-	6*	1240	190	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 °C

Збільшення температури верхньої межі кристалізації  $T_{\text{вмк}}$  розплавів та збільшення в'язкості призводить до звуження температурного інтервалу волокноутворення, що значно ускладнює процес отримання неперервних волокон, модифікованих ZrO<sub>2</sub>.



а)



б)

Рисунок 4.11 – Залежність в'язкості при 1450 °C (а) та температури верхньої межі кристалізації Твмк (б) від вмісту  $ZrO_2$  в розплаві андезито-базальту

Суттєво меншими значеннями в'язкості відзначаються розплави на основі базальту (рис. 4.12). При цьому, звертає на себе увагу значно менший вплив добавки оксиду цирконію на характеристики в'язкості розплаву базальту на всьому температурному інтервалі у порівнянні із андезіто-базальтом.

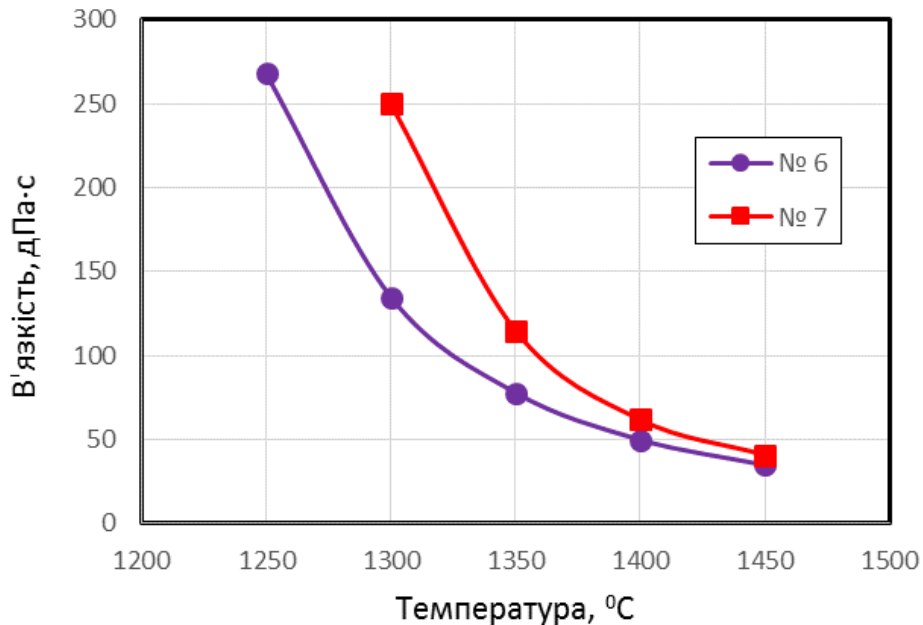


Рисунок 4.12 – Залежність в'язкості від температури розплаву базальту без оксиду цирконію та з 10 % (мас.)  $ZrO_2$

Волокна модифіковані  $ZrO_2$  мають підвищену температуростійкість по зрівнянню з вихідними волокнами із андезіто-базальту, хоча абсолютні показники міцності на розтяг значно знижуються для модифікованих волокон і становлять 700 Мпа для волокна діаметром 12 мкм (2,5 % (мас.)  $ZrO_2$ ). Вплив температури на зміну міцності представлено на рис.4.13.

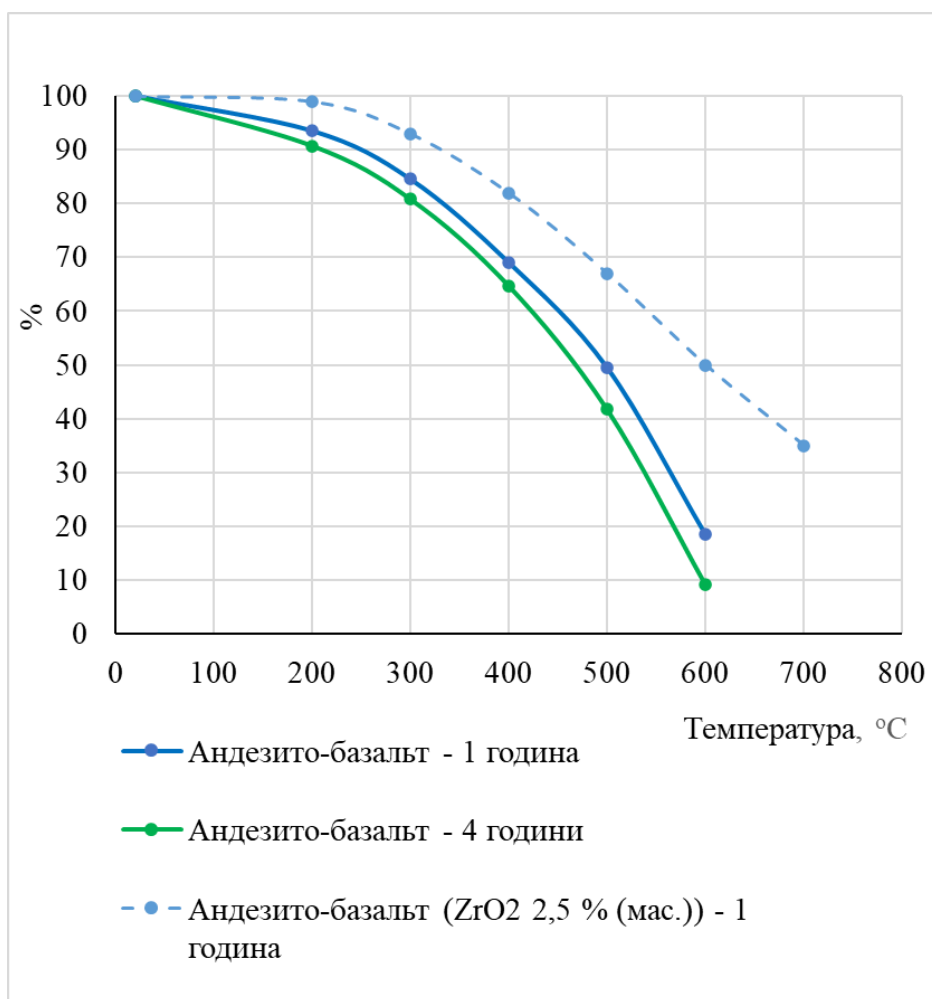


Рисунок 4.13 – Температуростійкість модифікованих ZrO<sub>2</sub> волокон

Модифіковані волокна із розплаву базальту і концентрату цирконію отримували в промислових умовах при температурі витримки вище 2200 °C на індукційній печі роздувом повітря.

Висока температура отримання розплаву дозволяє отримувати неперервний гомогенний струмінь із якого роздувають волокна. Фото отриманих волокон представлено на рис.4.14-4.15.



Рисунок 4.14 – Базальтові волокна модифіковані  $ZrO_2$

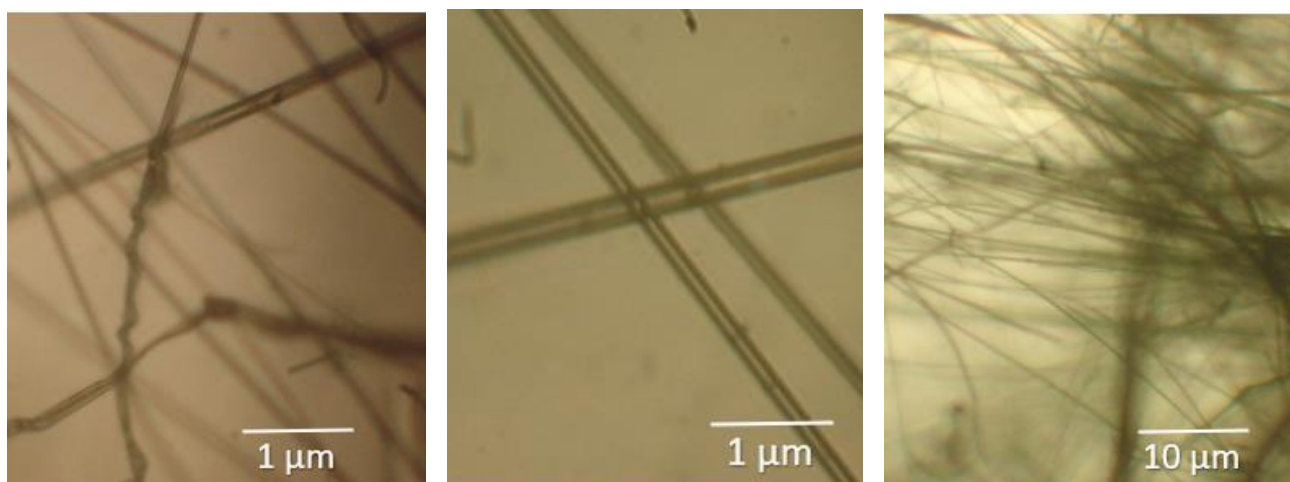


Рисунок 4.15 – Структура штапельних волокон отриманих індукційною плавкою

Діаметр отриманих штапельних волокон лежить в межах (0,3-10,6) мкм. Поверхня волокон доволі гладка, без наявних дефектів, структура однорідна (рис.4.15). Результати підтверджені аналізом мікрморфології зразків волокон (рис.4.16-4.17), отриманих із розплавів з різною кількістю оксиду цирконію у вихідній сировині (10 та 30 % (мас.)) кількісним мікроаналізом із використанням растрового електронного мікроскопа (таблиця 4.5-4.6) [98].

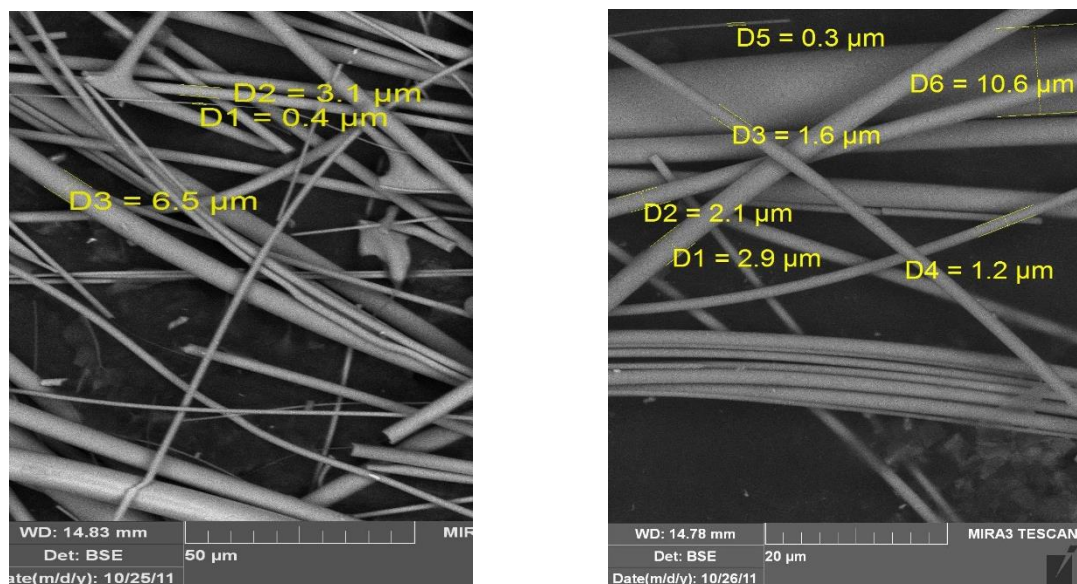


Рисунок 4.16 – Структура штапельних волокон з розплаву базальту та концентрату цирконію (електронна мікроскопія)

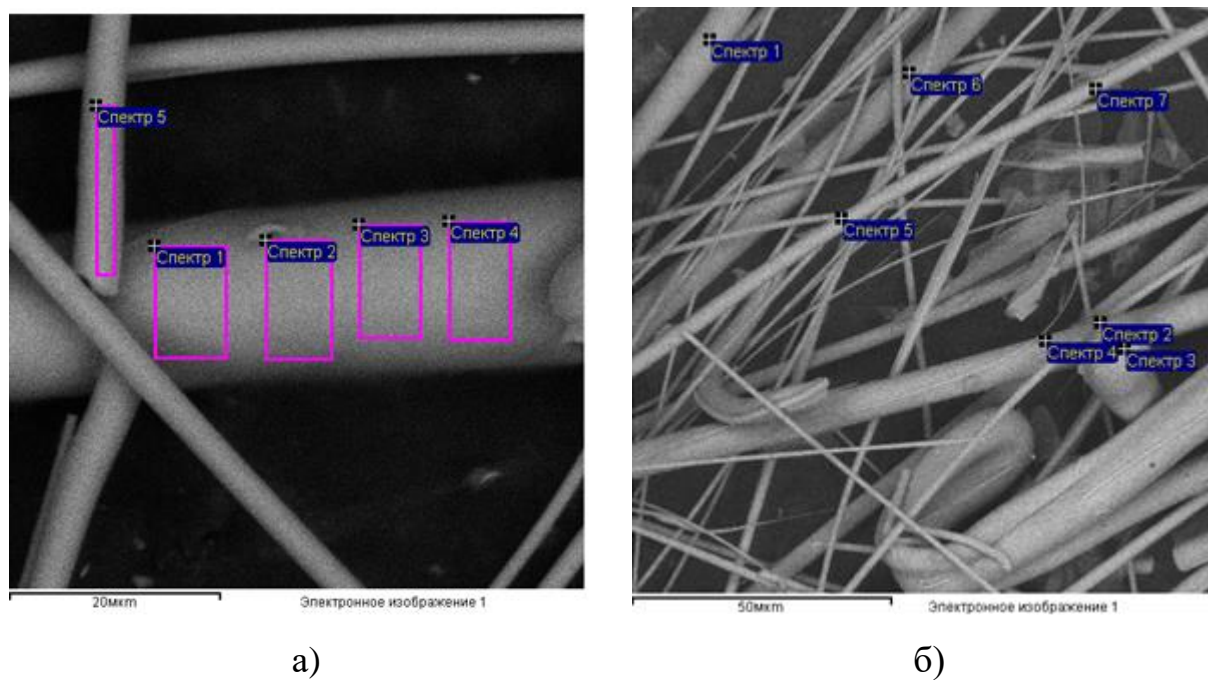


Рисунок 4.17 – Структура штапельних волокон з розплаву базальту та концентрату цирконію 10 % (мас.) (а) та 30 % (мас.) (б)) (електронна мікроскопія)

Таблиця 4.6 – Вибірковий мікрозондовий аналіз складу штапельних волокон складу 7

Спектр (рис.4.1 б (а))	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
Середн.	17.55	41.90	1.55	2.70	5.06	16.41	0.46	4.86	1.18	6.74	1.60	100.00
Станд. відхи- лення	5.71	4.91	0.34	0.37	0.56	1.30	0.09	0.74	0.20	1.32	0.12	
Макс.	24.12	47.11	1.88	3.10	5.57	17.48	0.56	6.10	1.54	8.99	1.77	
Мін.	11.99	34.30	1.16	2.23	4.34	14.40	0.32	4.26	1.05	5.59	1.47	

Таблиця 4.7 – Вибірковий мікрозондовий аналіз складу штапельних волокон

Спектр (рис.4.16 (б))	Хімічні елементи											Всього
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Zr	
Спектр 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
Спектр 2	36.13	28.95	0.62	1.00	2.34	9.99	-	4.36	1.68	9.53	5.39	100.00
Спектр 3	7.00	41.12	1.77	2.34	5.04	20.27	-	4.35	0.95	3.92	13.25	100.00
Спектр 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
Спектр 5	53.10	36.43	-	-	2.35	8.12	-	-	-	-	-	100.00
Спектр 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
Спектр 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	
Станд. відхи- лення	22.39	6.41	0.72	0.98	1.43	5.88	0.24	1.71	0.66	3.02	5.51	
Макс.	53.10	45.51	1.77	2.55	5.04	20.27	0.50	4.85	1.68	9.53	13.25	
Мін.	5.62	28.95	0.54	1.00	1.60	6.40	0.37	1.99	0.80	2.71	3.89	



Вибірковий мікрозондовий аналіз модифікованих стекел на основі базальту із додаванням оксиду цирконію вказують на нерівномірне розподілення  $ZrO_2$  та інших оксидів в отриманих волокнах.

Результати досліджень стійкості волокон в агресивних середовищах ( $2N NaOH$ ;  $2NHCl$ ;  $0,5N NaOH$ ;  $H_2O$ ) представлені на рис. 4.18-4.20.

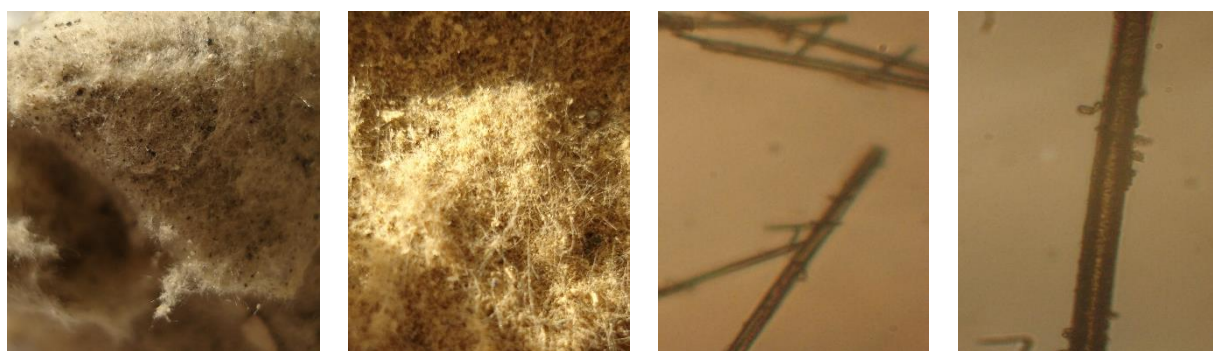


Рисунок 4.18 – Фото штапельних волокон після дії  $2N NaOH$

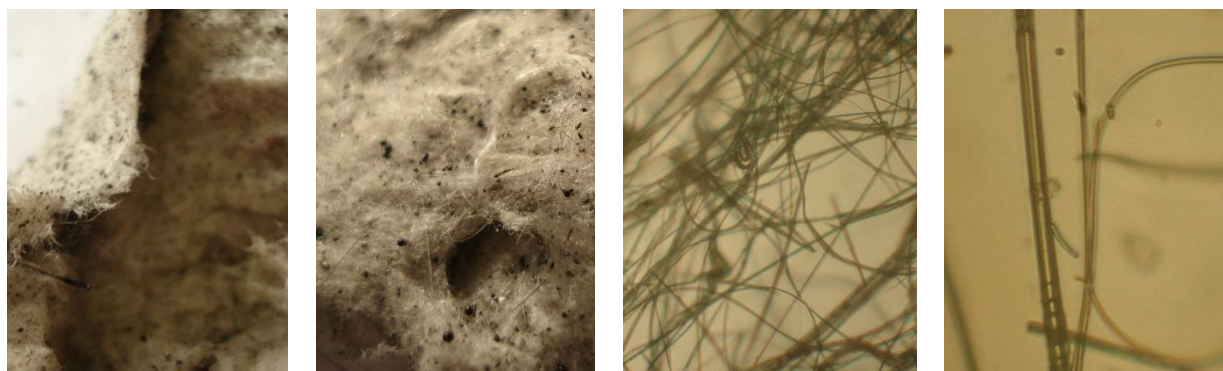


Рисунок 4.19 – Фото штапельних волокон після дії  $2N HCl$



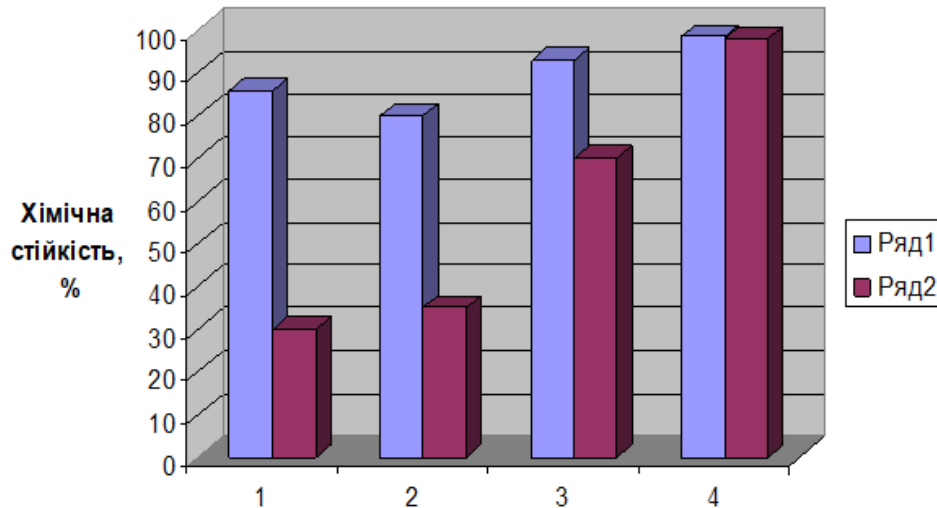


Рисунок 4.20 – Хімічна стійкість волокон з модифікованих  $ZrO_2$  (30 % (мас.)) (ряд 1) та базальтових волокон (ряд 2) в агресивних середовищах: 1 - 2N NaOH; 2 - 2NHCl; 3 - 0,5N NaOH; 4 -  $H_2O$

Результати досліджень стійкості волокон в штучному цементному середовищі представлені на рис. 4.21.

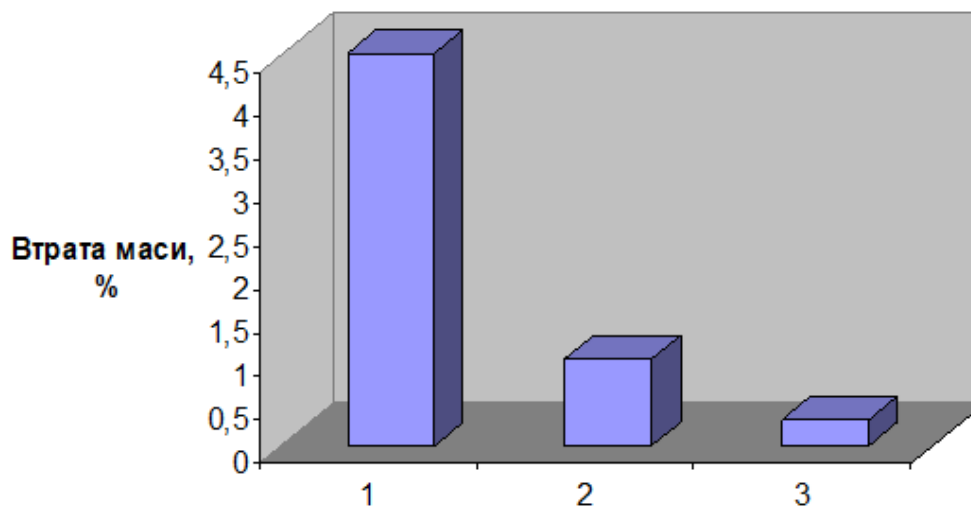


Рисунок 4.21 – Втрати маси волокнами різних складів після 3-х годин кип'ятіння в штучному цементному середовищі: 1 – скловолокно (Е-склад); 2 – базальтове волокно; 3 – модифіковане базальтове волокно із вмістом  $ZrO_2$  (30 % (мас.))

Як видно з рисунків, результати досліджень перебування модифікованих волокон вказують на їх високу стійкість в агресивних середовищах (2N NaOH, 2N HCl, 0,5N NaOH,  $H_2O$ ). Структура волокон майже не змінилася.

### 4.3 Базальтові волокна із тонкоплівковими покриттями на основі $ZrO_2$

Дослідження в області отримання нових складів тонких плівок, вивчення їх структури та властивостей, розширення галузей їх застосування показують їх значну роль в сучасній техніці та будівельній індустрії [254-255]. Широке застосування знаходять оксиди четвертої групи в тонкоплівковому стані, особливо тонкі плівки на основі оксиду цирконію, які хімічно стабільні в агресивних середовищах та мають високу механічну міцність і підвищену термічну стійкість [81, 256-258].

Волокна з гірських порід базальтоподібного складу піддаються корозії у доволі сильному лужному середовищі при твердінні в цементному камені [197; 259-260]. Найбільш доцільним підвищенням лугостійкості волокна є нанесення на його поверхню захисного покриття-протектору, що запобігає або обмежує контакт волокна з агресивним середовищем цементної матриці.

Добру плівкоутворюючу здатність на різних підложках мають спиртоводні золі оксихлориду цирконію [261-262]. В роботі тонкі плівки оксидів цирконію (оксихлориду цирконію  $ZrOCl_2$ ) синтезували із плівкоутворюючих розчинів (ПУР) золь-гель методом та контактного евтектичного плавлення речовин [263-265]. Розчини готували на основі дистильованої води, етилового спирту. Рідкі плівки отримували методом центрифугування зі швидкістю 3000 об/хв.. Як підложка взяті базальтові волокна [266].

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. Вплив термообробки на властивості базальтових волокон описаний в ряді робіт [3; 267-273].

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 мікрозондового аналізу, зробленого на мікроскопі РЭММА – 102 – 02 показані в таблиці 4.8.

Результати мікрозондового аналізу проводили на поверхні зразка та на глибині 5 мкм, так як на глибині більше 5 мкм змін складу не спостерігалось. Для аналізу розміру часток оксиду цирконію використовують мокру диспергацію в дистильованій воді. Зважаючи на те, що для тонкодисперсних порошків оксиду цирконію та концентрату цирконію характерна агломерація, в розчин додають поверхнево-активні речовини. Розмір часток української сировини оксиду цирконію (5-50) нм, питома поверхня (50-200) м<sup>2</sup>/г. Питома поверхня базальтових волокон використаних як підложка (4,5-9) м<sup>2</sup>/г, діаметр (25-50) мкм.

Таблиця 4.8 – Результати мікрозондового аналізу синтезованих тонкоплівкових покриттів

№ зразка	Режими отримання	Зміна складу покриття (з ZrO <sub>2</sub> , %)	
		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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> зразка №3	1,76	0,85
8	Промивка 5 % розчином Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> зразка №5	2,07	1,08

Мікрофотографії зразків базальтових волокон вихідного та із синтезованими тонкоплівковими покриттями показані на рис. (4.22-4.27). Мікрофотографії (рис. 4.23 (а)) свідчать про доволі рівномірне нанесення

тонкоплівкового покриття на поверхню волокон та збереження його після перебування в агресивному середовищі (рис. 4.27 (б)).

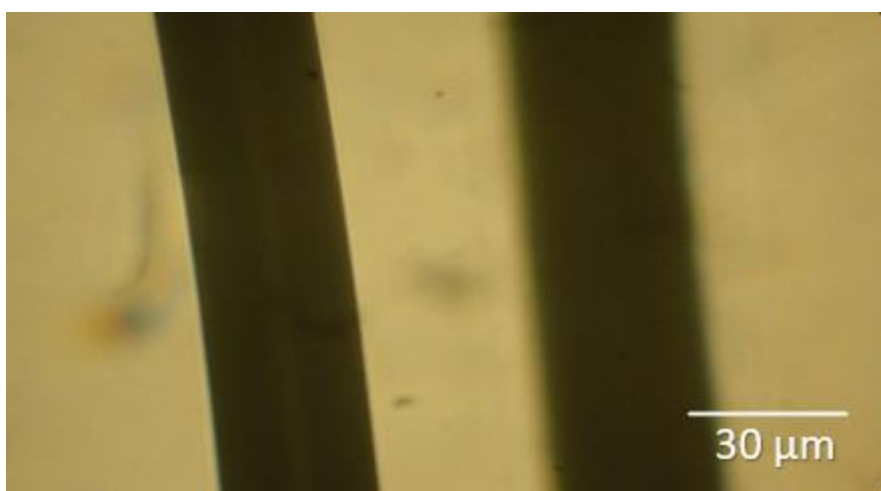


Рисунок 4.22 – Морфологія вихідного волокна (зразок 1)

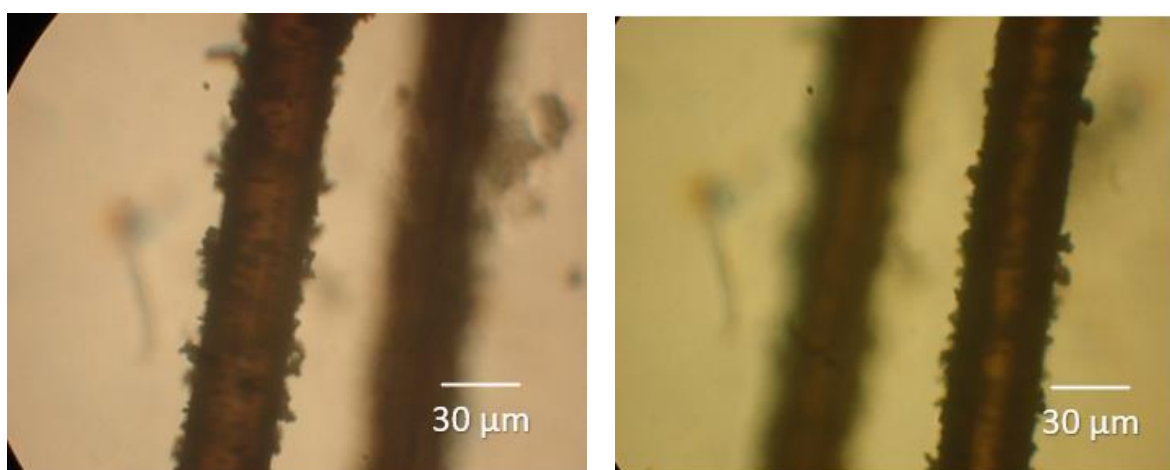
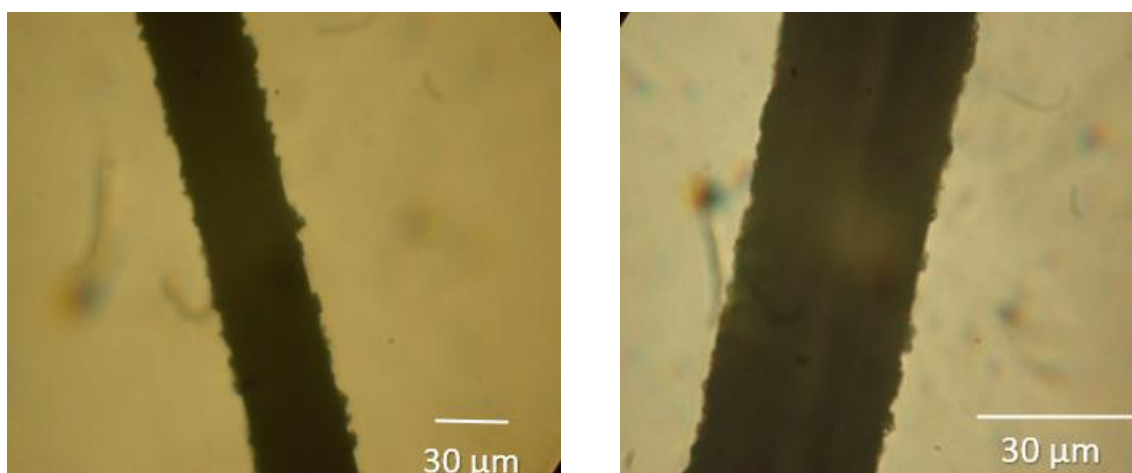


Рисунок 4.23 – Морфологія покриттів з ZrO<sub>2</sub> на волокні (зразок 2)



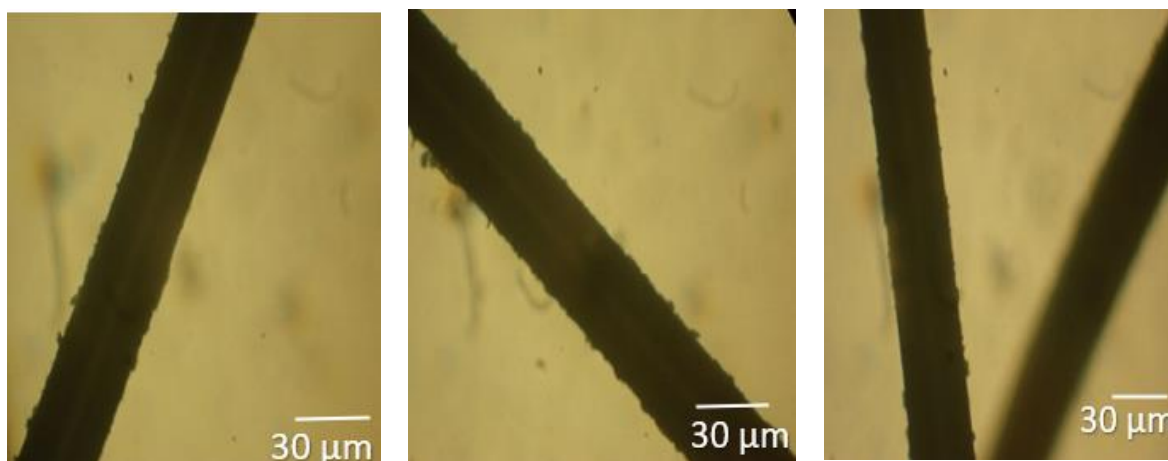
а)

б)

Рисунок 4.24 – Морфологія покриттів з  $ZrO_2$  на волокні:

а) на основі етилового спирту (зразок 3);

б) на основі дистильованої води (зразок 4)



а)

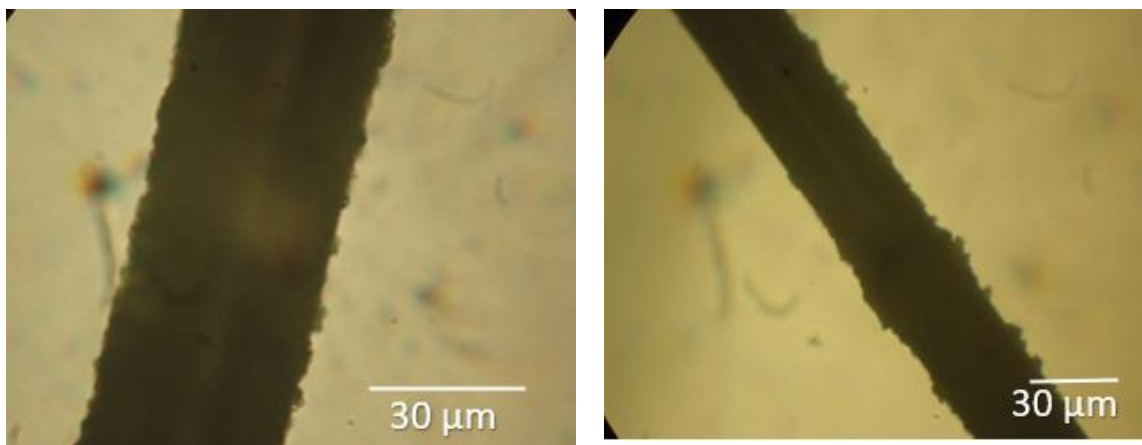
а)

б)

Рисунок 4.25 – Морфологія покриттів з  $ZrO_2$  на волокні

а) на основі етилового спирту (зразок 5);

б) на основі дистильованої води (зразок 6)



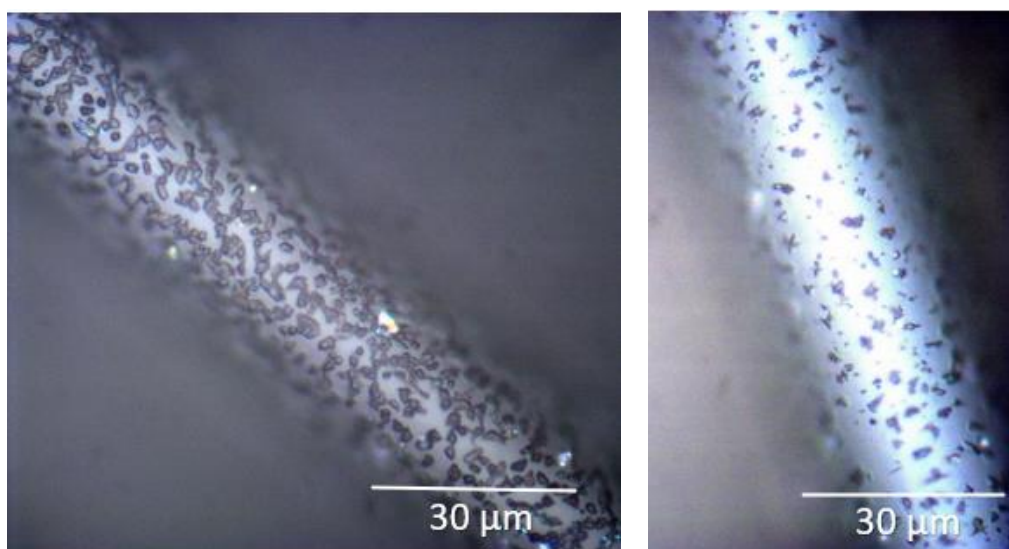
а)

б)

Рисунок 4.26 – Морфологія покриттів із  $ZrO_2$  на волокні:

а) на основі етилового спирту (зразок 7);

б) на основі дистильованої води (зразок 8)



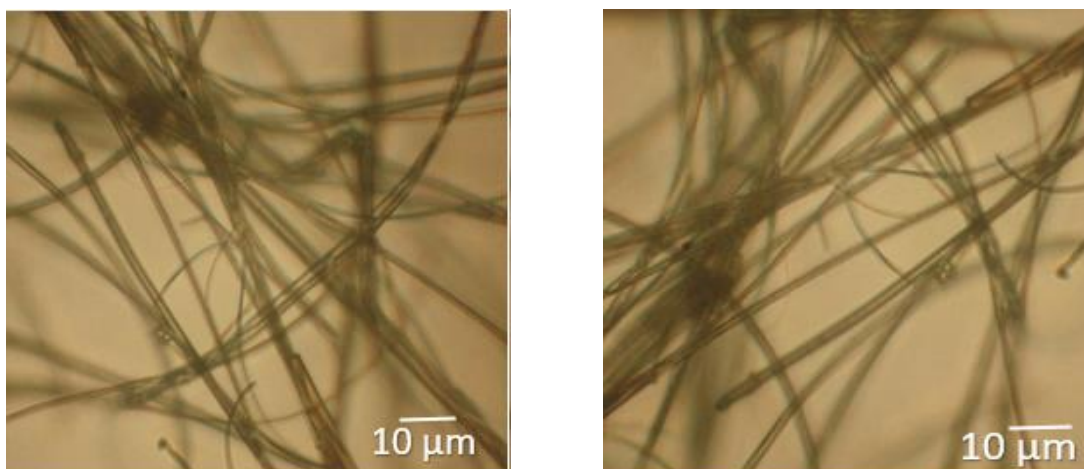
а)

б)

Рисунок 4.27 – 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 таблиці 4.8 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  покриття на поверхні волокон залишається.



а)

б)

Рисунок 4.28 – Морфологія базальтових волокон після виготовлення (а) та після термообробки при температурі 500 °С (б)

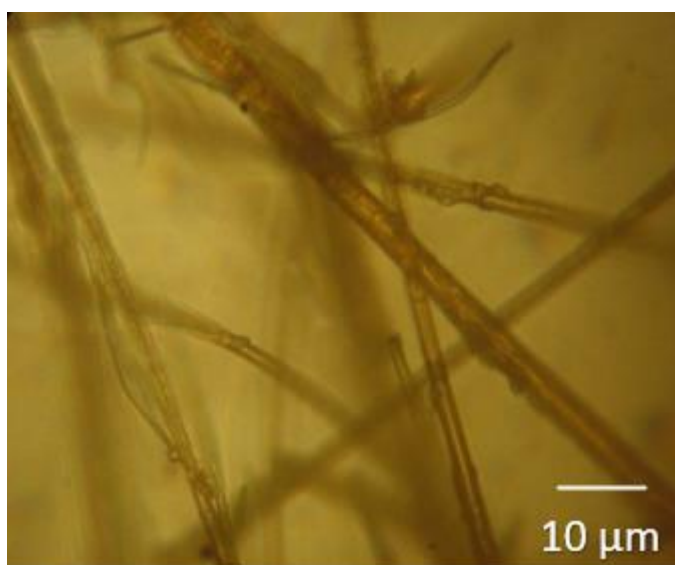


Рисунок 4.29 – Морфологія базальтових волокон після термообробки при температурі (700-900) °С

Термообробка волокна на повітрі при температурі 500 °С не призводить до суттєвих змін морфології (рис. 4.28). Нагрівання волокна на повітрі при більш високих температурах викликає незворотні зміни у волокні: поступова



зміна кольору волокна, при температурі 700-800 С° волокно темніє, а при температурі  $\geq 900$  С° набуває цегляно-рудого кольору і стає більш крихким (рис.4.29). Зміна кольору волокна пов'язано з окисненням іонів  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  [269-270]. Також під дією температур зменшується міцність волокон (рис.4.8; 4.13).

Відсутність суттєвих змін на поверхні волокна із збереженням кольору волокна при термообробці (500 °С) – дозволяють припустити, що ці умови найбільш прийнятні для нанесення оксидних покриттів на базальтові волокна.

#### 4.4 Структура поверхні модифікованих базальтових волокон із гірських порід

Одним із факторів, що залежить від технології отримання і впливає на властивості волокновмісних композитів є поверхня волокон.

Від стану поверхні волокон, зокрема, залежать фізико-механічні та фільтрувальні властивості, корозійна стійкість, довговічність та інші характеристики матеріалів.

Дослідження волокон різного діаметру із скла типу Е та інших складів показали, що хімічна стійкість волокон не залежить від їх діаметру [19; 61; 274], не встановлено також принципової різниці у структурі та складі скла і виготовлених із нього скляних волокон різного діаметру [34; 214; 274-275].

В даному розділі проведені дослідження стану поверхні волокон, визначено зміни поверхневого шару волокон, виготовлених із сировини гірської породи із однієї відібраної проби. Визначення питомої поверхні волокон проводили, виходячи з наважки 1 г (см<sup>2</sup>/г) та вважаючи, що волокно має циліндричну форму:

$$S = \frac{4}{d\gamma}, \quad (4.7)$$

де  $S$  - питома поверхня, см<sup>2</sup>/г;

$d$  - діаметр, см;

$\gamma$  - густина, г/см<sup>3</sup>.

Зміна питомої поверхні волокон в залежності від діаметру представлена на рис. 4.30.

Діаметр волокон впливає на їх міцність, гігроскопічність, водоутримання, гнучкість та інші властивості.

На рис.4.31 приведені результати дослідження залежності міцності від діаметру волокон в отриманих із розплаву в межах однієї плавки.

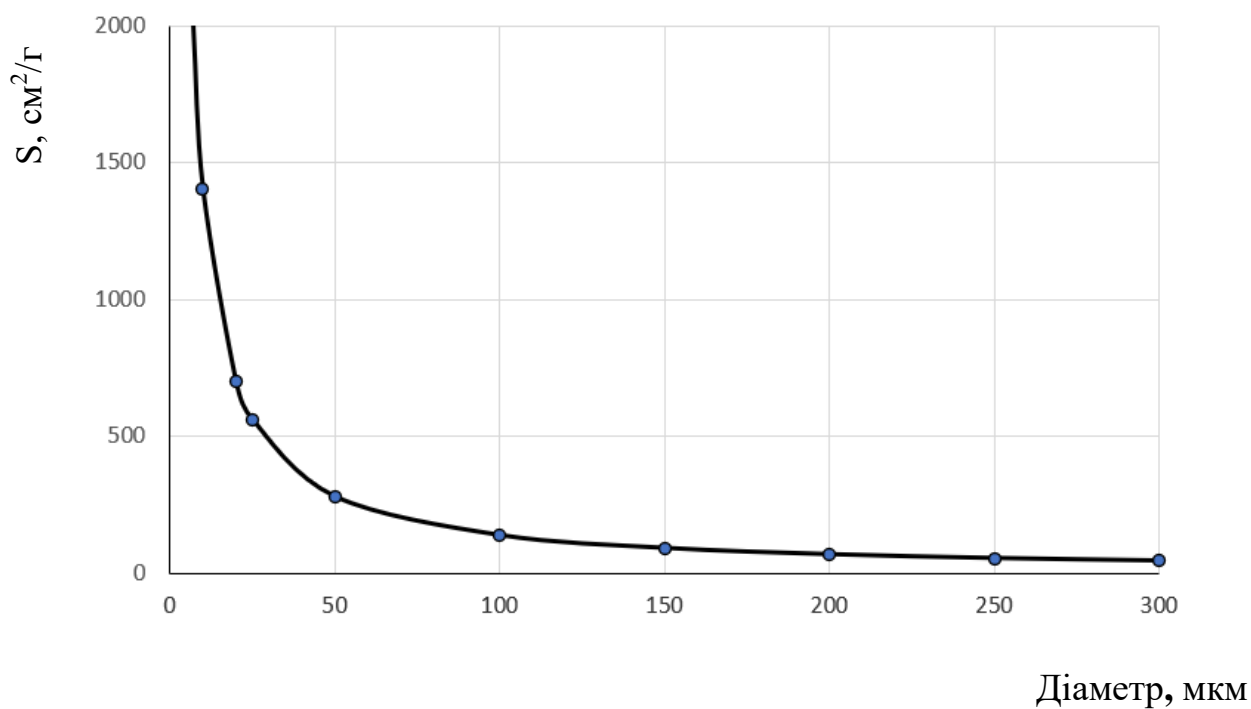


Рисунок 4.30 – Залежність питомої поверхні волокон від діаметру

Найбільшу питому поверхню мають волокна діаметром  $\leq 1$  мкм.

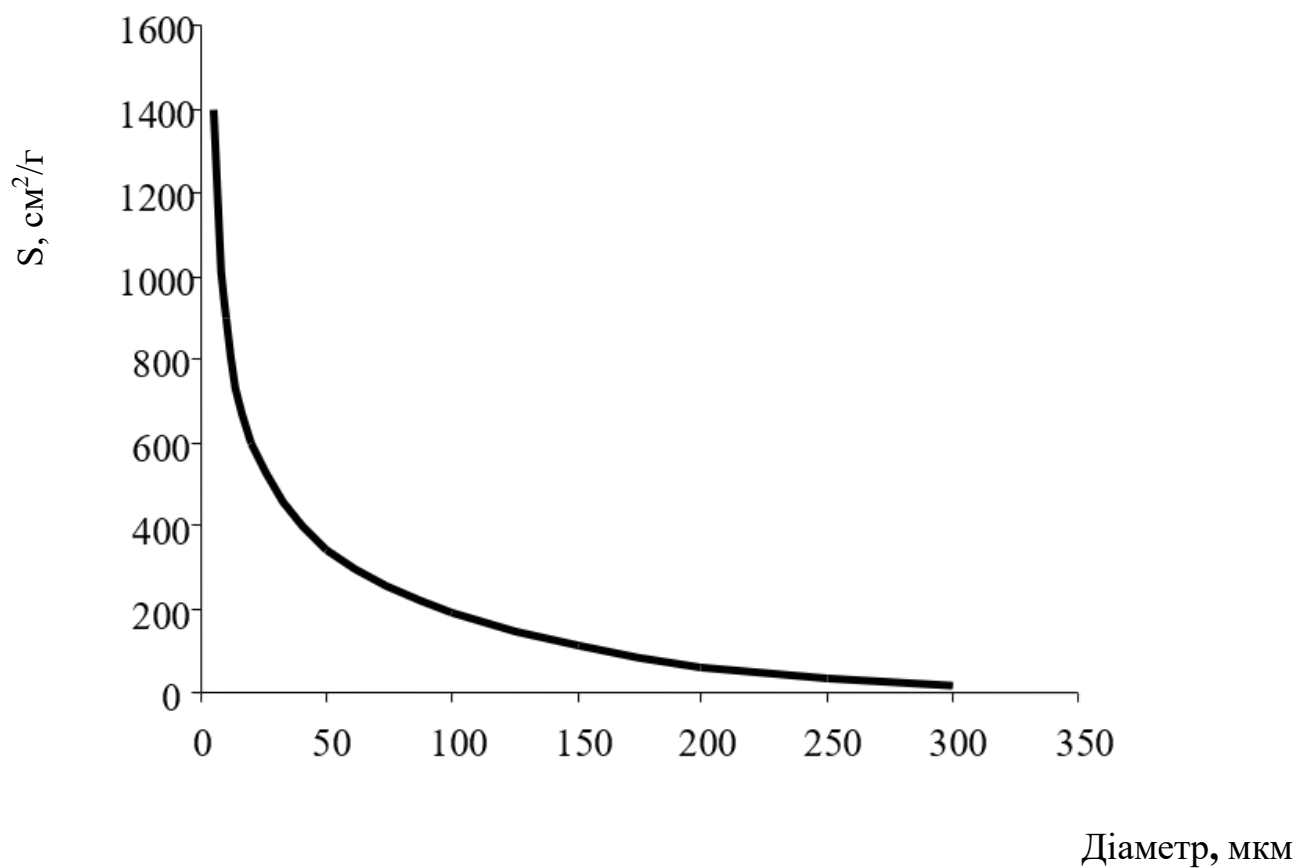


Рисунок 4.31 – Залежність міцності при розтягу від діаметру волокон

Базальтові волокна у вихідному стані мають скловидну структуру. Встановлено, що в їх ІЧ-спектрах присутня полоса поглинання  $1040\text{ см}^{-1}$ , що відповідає зв'язку  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  [274; 277].

Поверхня скла в звичайних умовах вкрита гідроксильними групами (на  $1\text{ мм}^2$  поверхні скла знаходиться біля восьми груп  $\text{OH}$  [214; 275].

Будову поверхні скла можна представити наступним чином (рис.4.33):

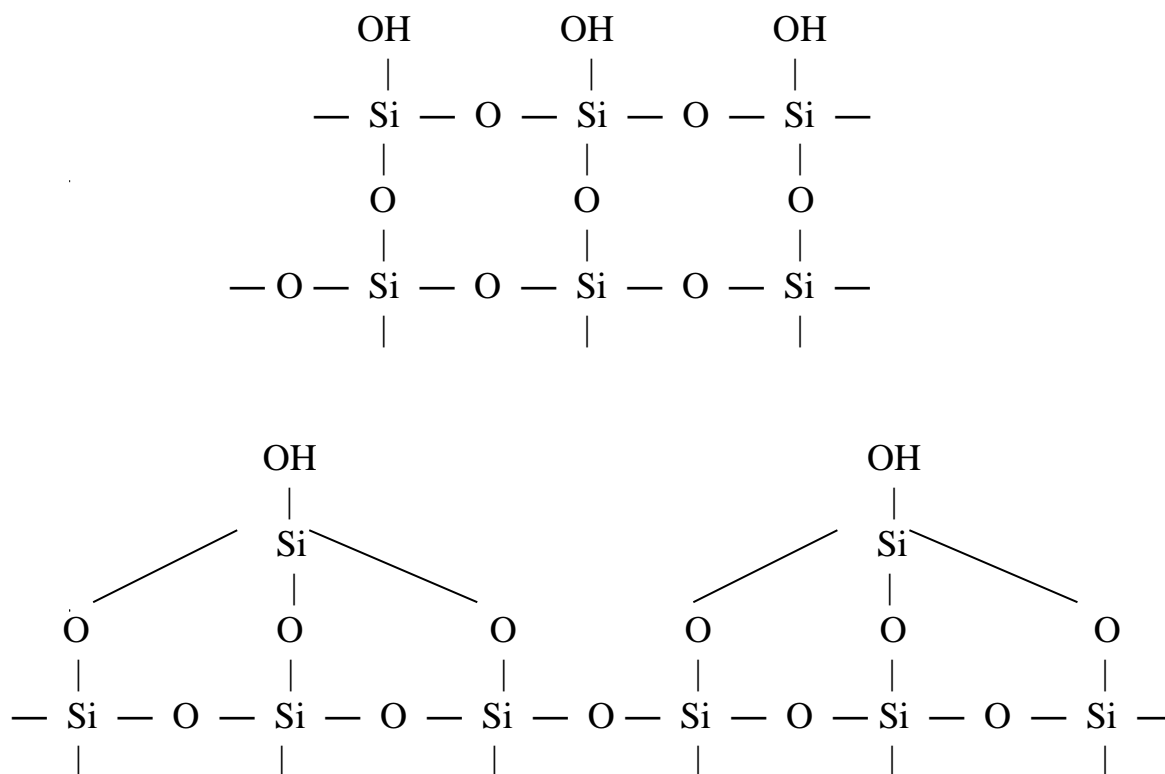


Рисунок 4.32 – Будова поверхні скла

Поверхня волокон із гірських порід доволі неоднорідна: наряду з  $\text{OH}$ -групами та молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  на ній знаходяться також оксиди вуглецю [276-277]. Ця неоднорідність збільшується ймовірною наявністю в структурі поверхні волокон перехідних пор радіусом більшим за  $10\text{ нм}$  [253].

Волокна із гірських порід базальтоподібного складу – це не що інше, як склоподібний базальт, що при відповідних температурах може бути частково закристалізований.

Мікроскопічні дослідження волокон із гірських порід показують, що поверхня їх відносно гладка, але з дефектами та шорсткуватостями, мають у

поверхневому шарі субмікротріщини. Глибина мікротріщин також різна. Глибина і регулярність поверхневих дефектів, в т.ч. і мікротріщин залежать від способу отримання, діаметру сформованого волокна і швидкості формування.

Наявність поверхневих дефектів у вигляді мікрокристалічних включень та субмікротріщин незалежно від діаметру волокон збільшує їх питому поверхню і сорбційну ємність (рис. 4.33).

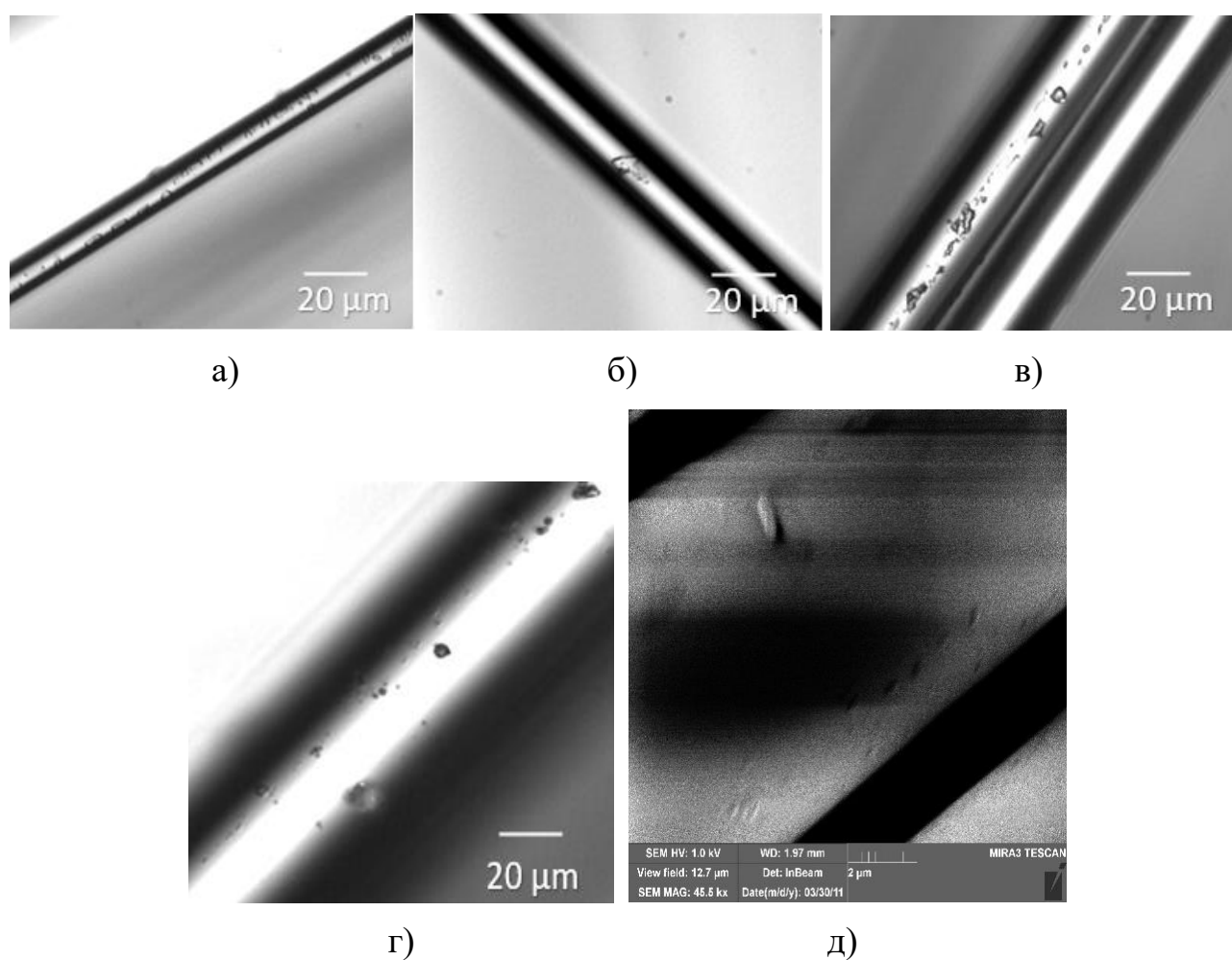


Рисунок 4.33 – Поверхня волокон з гірських порід базальтоподібного складу з діаметрами, мкм:

- а) 10,8; б) 20; в) 30; г) 50;  
д) електронна мікроскопія

Даних по вивченню структури поверхні волокон із гірських порід в літературі небагато. Вивчаючи базальтові волокна методами ІЧ-спектроскопії

внутрішнього відбивання в ІЧ-області можна припустити, що базальтоне волокно не механічна суміш окислів, а структура, в якій деяка кількість іонів  $\text{Si}^{4+}$  заміщена на катіони примісних металів. Концентрація катіонів таких металів на поверхні вища, ніж в об'ємі. Ті і інші групи є активними адсорбційними центрами, здатними вступати у взаємодію із компонентами зв'язок.

Для визначення внутрішньо- та міжмолекулярної взаємодії, утворення різних хімічних зв'язків проведений ІЧ-спектроскопічний аналіз отриманих модифікованих волокон (рис.4.34).

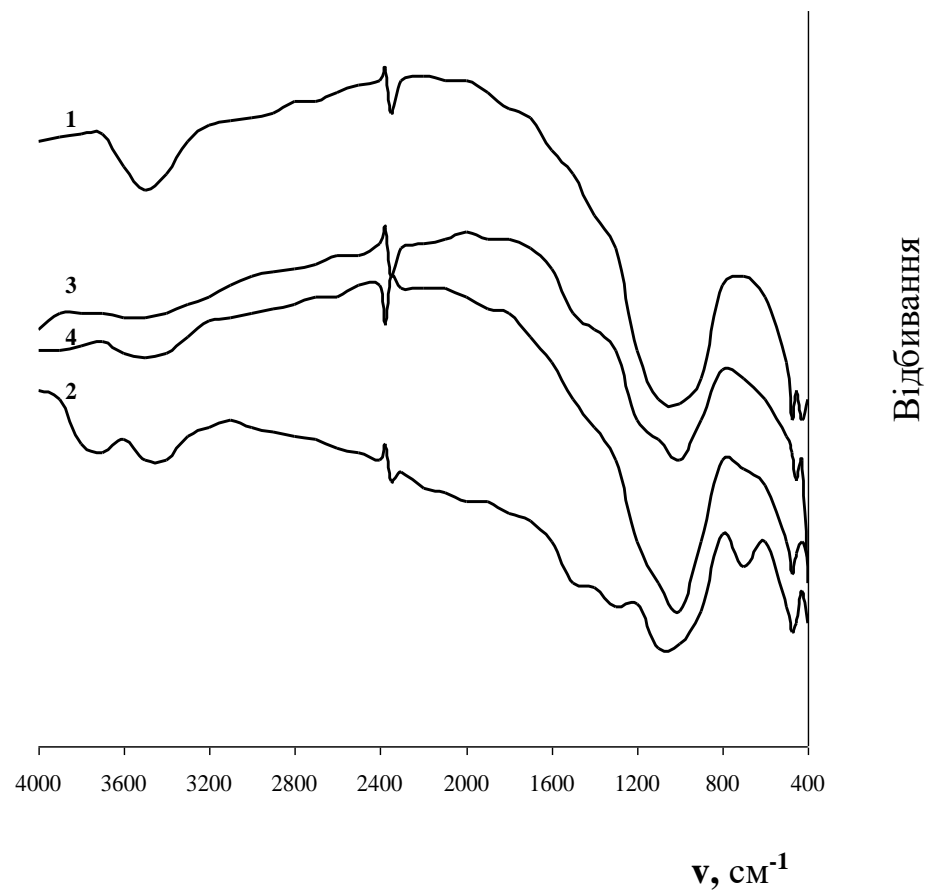


Рисунок 4.34 – ІЧ – спектри відбивання базальтових модифікованих волокон: 1) базальт +  $\text{ZrO}_2$  (10 % (мас.); пудра із волокна); 2) андезитобазальт +  $\text{V}_2\text{O}_5$  (6 % (мас.)); 3) базальт +  $\text{TiO}_2$  (ільменіт 3,75 % (мас.)); 4) базальт +  $\text{TiO}_2$  (ільменіт 5 % (мас.))

Вибірковий мікрозондовий аналіз також вказує на відхилення у складі волокон, отриманих плавленням скла із базальтів в електричній печі при температурі 1450 °С (рис. 4.35, табл. 4.9).

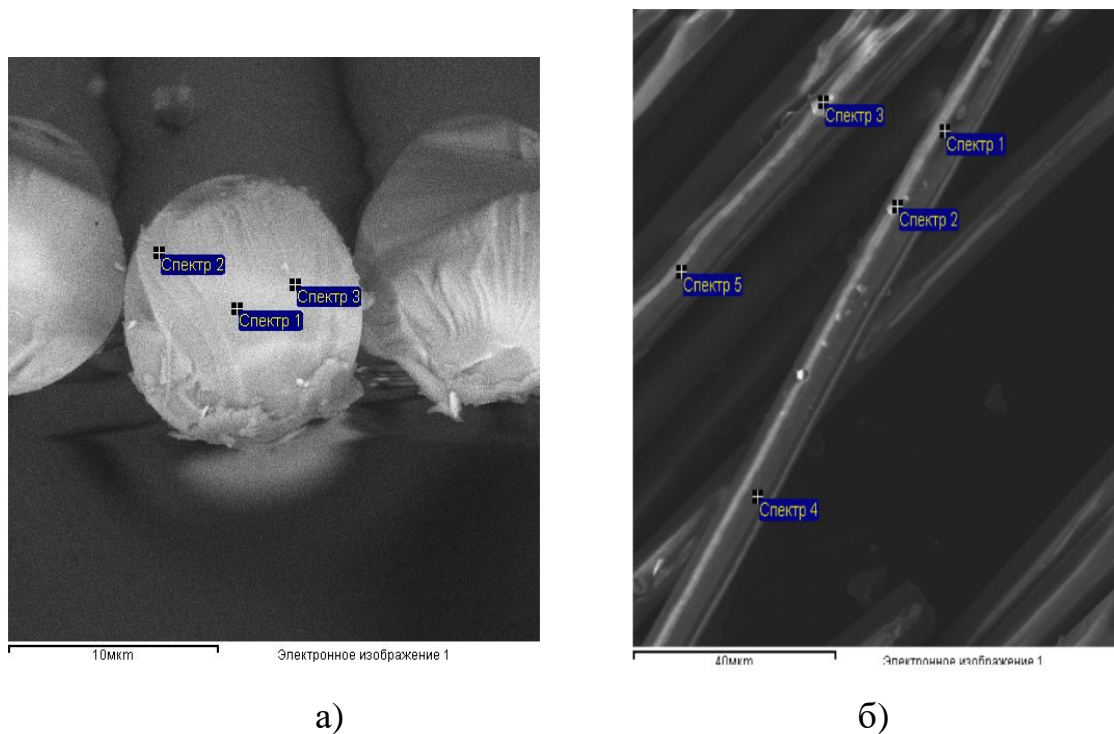


Рисунок 4.35 – Мікрозондовий аналіз волокон:

а) поперек волокон; б) вповодж волокон

Таблиця 4.9 – Вибірковий мікрозондовий аналіз складу волокон

Спектр (рис.4.36)	Хімічні елементи										Всього
	С	О	Na	Mg	Al	Si	К	Ca	Ti	Fe	
	Мас. %										
поперек волокон											
Спектр 1	14.05	42.88	1.59	1.56	6.95	20.34		3.30		9.35	100.00
Спектр 2	23.81	36.61	0.95	1.32	6.91	17.43	0.84	3.91		8.22	100.00
Спектр 3	18.49	40.13	1.23	1.59	6.79	19.92	0.99	3.42	1.55	5.89	100.00
Макс.	23.81	42.88	1.59	1.59	6.95	20.34	0.99	3.91	1.55	9.35	
Мін.	14.05	36.61	0.95	1.32	6.79	17.43	0.84	3.30	1.55	5.89	
вПОВДОВЖ ВОЛОКОН											
Спектр 1	12.67	45.95	1.46	1.95	3.66	12.16	0.25	2.01	0.41	19.48	100.00
Спектр 2	16.02	45.44	1.32	1.84	3.28	11.00	0.21	1.74	0.41	18.75	100.00
Спектр 3	7.53	45.36	1.41	2.15	4.43	16.77	0.65	6.72	1.38	13.60	100.00
Спектр 4	9.08	46.93	1.54	2.22	4.07	13.74	0.21	2.57	0.56	19.09	100.00
Спектр 5	9.08	48.36	1.74	2.59	4.87	16.39	0.29	2.38	0.45	19.53	100.00
Макс.	16.02	48.36	1.74	2.59	4.87	16.77	0.65	6.72	1.38	19.53	
Мін.	7.53	45.36	1.32	1.84	3.28	11.00	0.21	1.74	0.41	13.60	

Мікрозондовий аналіз показав наявність атомів карбону С на поверхні волокон, що потребує подальших спеціальних досліджень.

Такі відхилення у складі досліджуваних зразків зумовлюють появу поверхневих дефектів на волокнах та в подальшому впливають на їх фізико-механічні характеристики.

Поперечний зріз волокон, отриманий із розплавів з застосуванням філь'єр з циліндричними отворами, круглий (рис.4.36). Геометричні характеристики волокон (діаметр, площа і форма поперечного січення) інколи характеризується нерівномірністю, що пов'язана з умовами їх отримання.



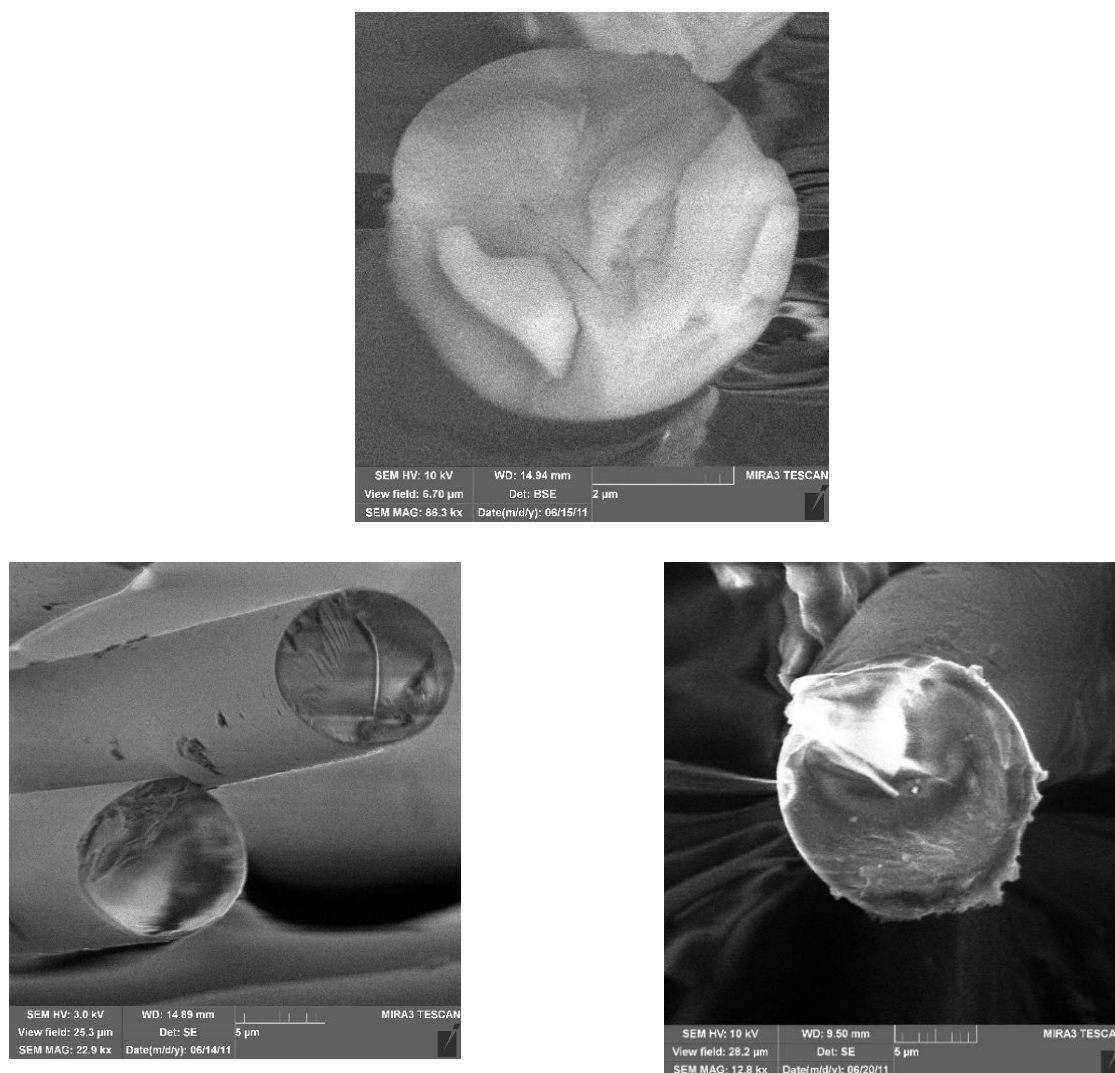


Рисунок 4.36 - Неоднорідність структури поперечного перерізу волокон

Нерівномірність сичення штапельних волокон або елементарних неперервних ниток включає поперечну та подовжню складові. В більшості випадків нерівномірність товщини волокон наближена до закону нормального (Гауссового) розподілення [278]. Фізична величина підлягає нормальному розподіленню при наявності відхилень під час процесу формування, коли на неї впливає велика кількість випадкових перешкод.

Встановлено, що поверхня волокон не є абсолютно гладкою. При мікроскопічних дослідженнях поверхні волокон може виявлятися більш менш ярко виражена подовжня борознистість (рис.4.37). Глибина борозни залежить від характеристик розплаву з якого формуються волокна.

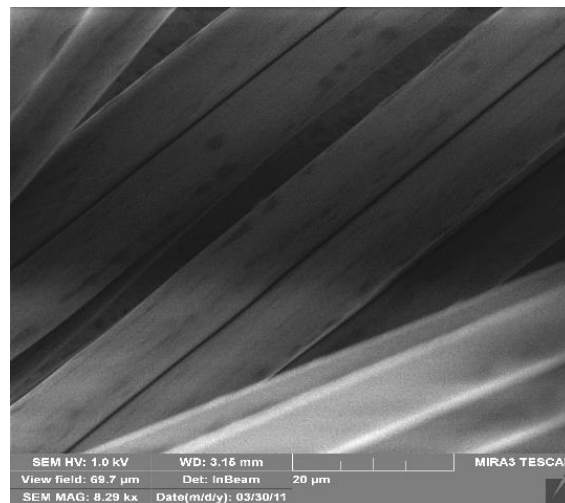
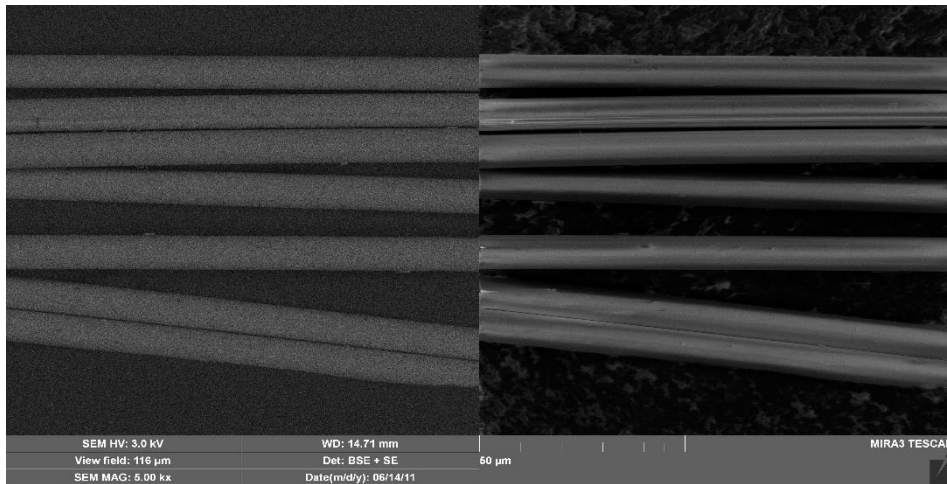


Рисунок 4.37 – Неоднорідність структури волокон з гірських порід базальтоподібного складу по довжині волокна

Деякі волокна характеризуються наявністю в них випадково розташованих дефектів, які суттєво впливають на їх механічні властивості. Дефекти можуть бути поверхневими (рис.4.33, 4.36-4.37) із відхиленнями форми, розмірів січення і поверхневими забрудненнями та об'ємними (пори, сторонні включення та ін.). За рахунок цих факторів зменшується або збільшується ефективне поперечне січення та виникає додаткова концентрація напружень при навантаженнях. Аморфна структура фіксується в результаті швидкого охолодження при витягуванні (отриманні) волокон.

Неоднорідність структури по сиченню та вповдовж мають волокна із гірських порід та силікатних систем, отриманих із розплавів стекол, що містять різного роду домішки (наприклад, із додаванням  $ZrO_2$ ) при температурі 1450–1500 °С (рис. 4.38). Їх вміст у волокнах може досягати (0,3-5,0) % по масі скла.

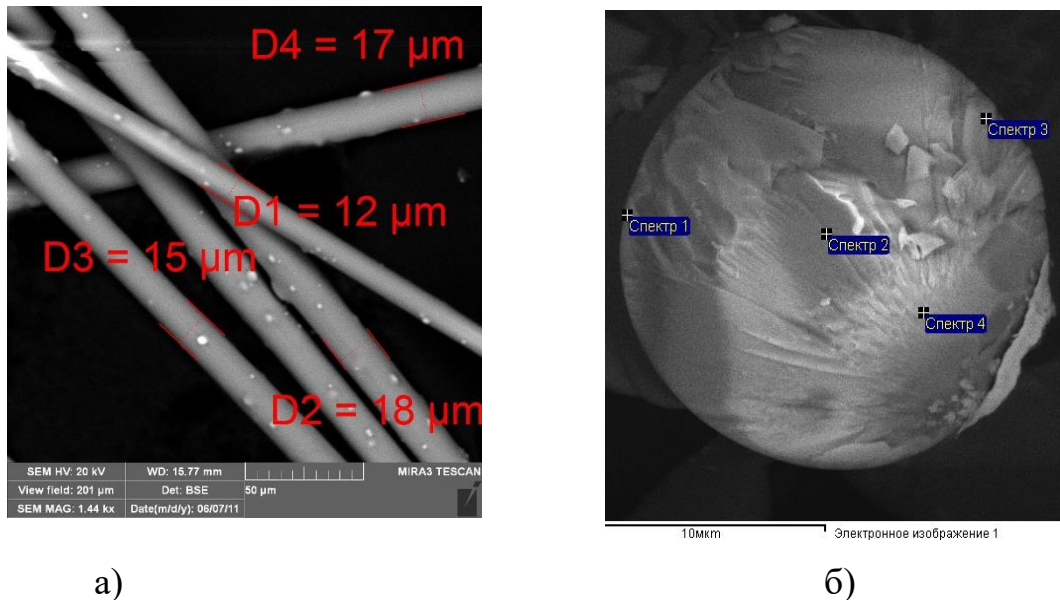


Рисунок 4.38 – Мікрофотографії волокон із додаванням  $ZrO_2$ : а) вповдовж волокон; б) поперек волокон

Даний характер поверхні аналогічний для усіх видів досліджуваних волокон, отриманих в лабораторних умовах. На поверхні волокон чітко виражені нерозплавлені включення  $Zr^{4+}$ , що призводить до нерівномірності механічних властивостей волокон, зниженню їх середнього рівня та в подальшому обривності під час виробки.

Мікрозондовий аналіз підтверджує відхилення в складі волокон, отриманих плавленням андезито-базальтів в електричній печі при температурі 1450-1500 °С (табл. 4.10).

Таблиця 4.10 – Вибірковий мікрозондовий аналіз складу волокон із додаванням  $ZrO_2$

Спектр (рис.4.36)	Хімічні елементи									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Zr	Всього
	Ваг. %									
Спектр 1	7.58	46.96	1.27	1.98	3.82	14.38	2.68	18.62	2.71	100.00
Спектр 3	10.15	46.22	1.21	2.05	4.18	15.11	2.46	15.66	2.96	100.00
Спектр 2	5.44	37.64	-	3.19	9.67	34.55	9.51	-	-	100.00
Спектр 4	5.25	48.59	1.51	2.46	4.16	15.47	2.48	20.07	-	100.00
Макс.	10.15	48.59	1.51	3.19	9.67	34.55	9.51	20.07	2.96	
Мін.	5.25	37.64	1.21	1.98	3.82	14.38	2.46	15.66	2.71	

Забруднення поверхні волокон із газоповітряного простору та адсорбованою вологою також може погіршувати змочування, впливати на міцність сполучення із компонентами матриці і зв'язуючого при переробці у виробі. Таке явище характерно для усіх видів волокон.

Характеристики поверхні матеріалів залежать від природи та концентрації на ній активних центрів. Гідроксильні групи є такими активними центрами для силікатних волокон [277].

ІЧ-спектри дифузійного розсіювання вихідних і спеціально оброблених базальтових волокон приведені на рис.4.39. Для збільшення питомої площі поверхні волокон і їх пористості вихідні волокна обробляли водними розчинами соляної кислоти та сірчаної кислоти. Склад гідроксильних груп початкової і спеціально підготовленої поверхні базальтових волокон і їх властивості були визначені шляхом вивчення характеру їх взаємодії з адсорбованим бензолом, механізм адсорбції якого вивчений в достатній мірі [3; 279-282]. Для цього зразки базальтових волокон додатково насичували парами бензолу, витримуючи їх протягом 24 годин в ексікаторі з рідким бензолом.

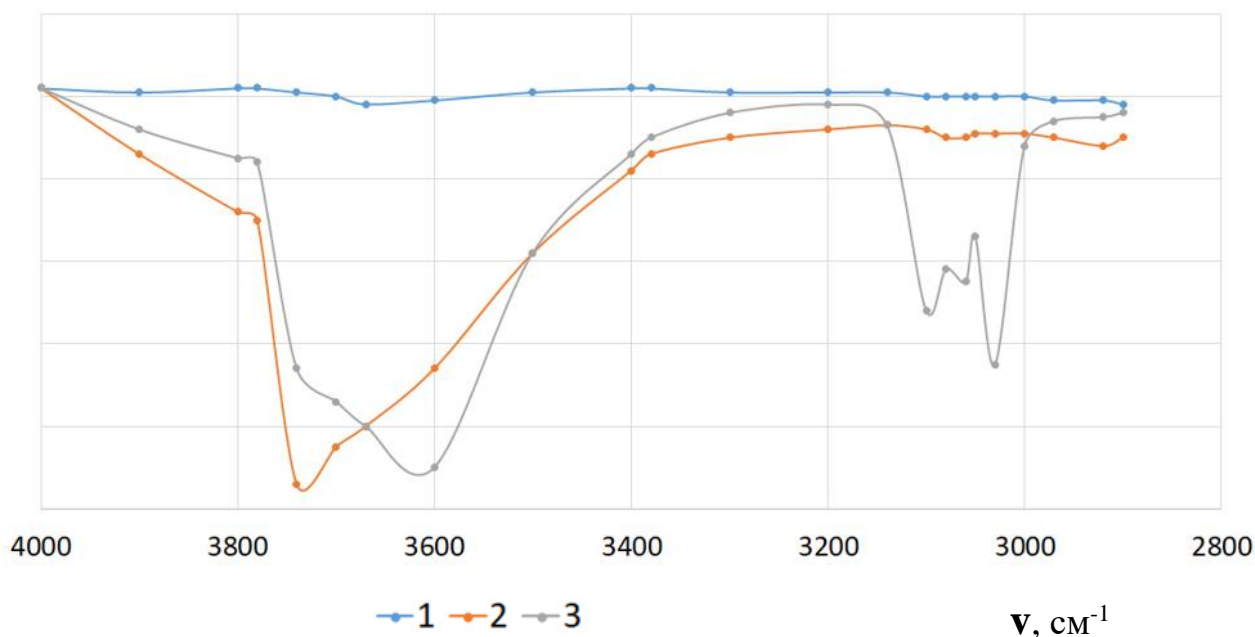


Рисунок 4.39 - ІЧ-спектри дифузного розсіювання вихідного волокна (1), обробленого 4N HCl в одну стадію та адсорбованим бензолом (2), оброблене 4N HCl та 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в дві стадії та адсорбованим бензолом (3)

Співвідношення концентрацій ОН-груп залежить від природи вихідного волокна і умов його модифікації. Аналіз наведених спектрів показує, що перш за все ОН-групи з смугою поглинання 3740 см<sup>-1</sup> реагують з молекулами адсорбованого бензолу. Що стосується гідроксилів при 3680 см<sup>-1</sup>, вони недоступні для адсорбованих молекул, в результаті чого смуга поглинання гідроксильних груп, зв'язаних воднем, є дуже асиметричною.

Не всі гідроксили при 3748 см<sup>-1</sup> доступні для адсорбованих молекул бензолу. Для зразків волокон, модифікованих соляною кислотою, спектр ОН-груп, збуджених бензолом, має перегин при 3740 см<sup>-1</sup>, що вказує на те, що деякі з ОН-груп з бензолом не взаємодіють. Це може вказувати на те, що пори можуть бути ультратонкими або мати досить вузький вхід, де молекули з великим кінетичним діаметром не адсорбуються.

Наведені вище результати показують, що для всіх зразків частоти максимумів смуг поглинання груп ОН в разі адсорбції бензолу складають 3810 см<sup>-1</sup> і 3370 см<sup>-1</sup> відповідно. Зсув частот валентних коливань становить 130 см<sup>-1</sup> і

370 см<sup>-1</sup>, що характерно для силанольних груп силікагелю. Можна припустити, що кислотність гідроксилів з частотою 3740 см<sup>-1</sup> для кислотно-оброблених волокон і силанольних груп кремнезему ідентична. Інтенсивність смуг поглинання збуджених ОН-груп може бути якісною характеристикою адсорбційної здатності волокон в бензолі. ІЧ-спектри показують, що обробка вихідних волокон кислотами призводить до різкого збільшення їх адсорбційної здатності.

Поверхня, доступна для адсорбованих молекул для волокон, модифікованих різними кислотами, істотно розрізняється.

Можна припустити, що за допомогою кислотної обробки з волокон видаляються структурно незформовані іони-модифікатори, зв'язки з киснем яких мають іонну природу по схемі, наведеній нижче:



де Me<sup>+</sup>: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>

Більш тривала і контрольована обробка, очевидно, може привести до Елюювання проміжних іонів-модифікаторів, які утворюють координаційні багатогранники з ковалентно-іонними зв'язками за схемою:



де Me<sup>+</sup>: Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>

У подальшому можна видалити зі структури волокон все іони, здатні розчинятися в кислотах таким чином, що залишається неушкодженим тільки кремнійкисневий скелет волокна – його скелет з класичним способом з'єднання кремній-алюмосилікатних тетраедрів [283-286].

Результати модифікації базальтових волокон соляною кислотою на першій стадії обробки вказують на утворення поряд з дрібними порами великих пор, що виконують роль транспортних каналів, на другій стадії відбувається утворення дрібнопористої структури адсорбенту завдяки екстрагуванню кремнезему при незначному вимиванні несилікатних оксидів. На рис. 4.40 представлена структура поверхні модифікованих базальтових волокон.

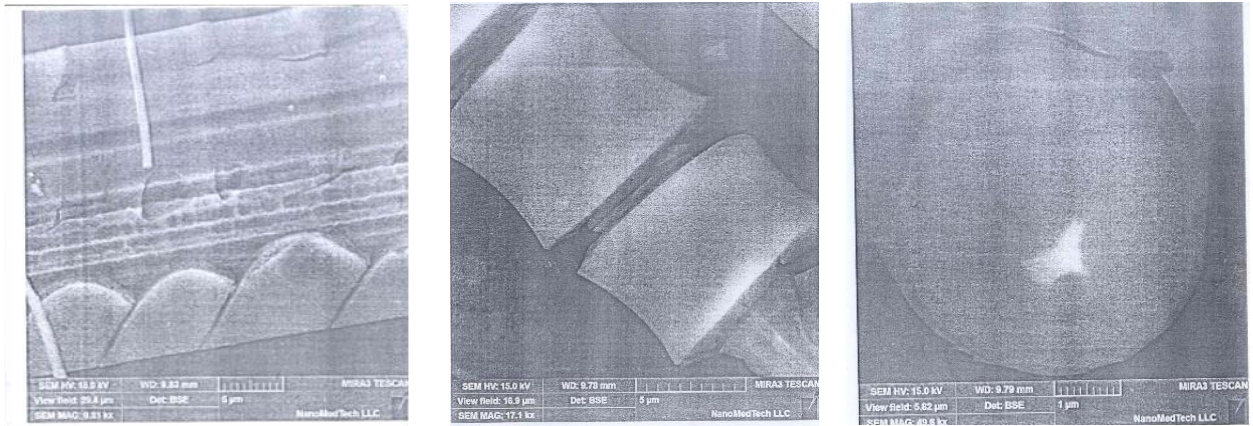


Рисунок 4.40 – Структура поверхні модифікованих базальтових волокон

Як показано на рис. 4,40, при кислотній обробці волокна майже повністю вимиваються несиликатні оксиди. З особливостей структури поверхні модифікованих базальтових волокон необхідно відзначити наявність в зразках волокон системно спотвореної структури.

За допомогою адсорбційно-структурного статичного об'ємного методу аналізу здійснено спробу встановлення природи пористої структури волокон і інтерпретації - диференціальної кривої розподілу пір за середніми діаметрами. Пори з діаметрами більше 1000 Å обумовлені замкнутими включеннями газів і парів. З електронних знімків видно, що при діаметрі волокон 8-12 мкм, мікрогетерогенні газові включення мають розміри 0,5 - 2,1 мкм.

Газові включення не можна вважати структурними. Скоріше за все їх слід кваліфікувати як вади волокна, але повністю звільнитися від них неможливо. Це явище є типовим для кожної технології одержання волокон з розпавленої речовини (базальтові, скляні, полімерні та інші волокна) [4-5], такі включення газів заважають аналізу структурних кривих, накладаючись на область 200 – 1000 Å. Вважають [287], що склоутворення являє собою процес фіксації (заморожування) тієї структури, яку має рідка фаза поблизу температури склоутворення (температура верхньої межі кристалізації). Тому поява несучільностей у області 200 – 1000 Å може свідчити про відхилення структури розплаву від однорідної і носить скоріш періодичний ніж сталий характер.

Несуцільності у вищезгаданій області можуть вказувати на недостатню гомогенізацію розплаву або на протікання процесів, які передують вторинній кристалізації деяких компонентів розплаву.

Невід'ємною частиною істинної структури базальтових волокон є внутрішні об'єми газів (несуцільності), які можуть знаходитися в межах недосконалої кристалічної фази, недосконалої аморфної фази, а також на межі розділу фаз; структурні внутрішні об'єми (несуцільності), слід відрізнити від неструктурних газових включень (недоліків), що мають діаметр 0,1-0,5 мкм; об'єми структурних несуцільностей визначаються хімічним складом базальтової породи і технологією отримання розплаву, об'єми неструктурних газових включень - тільки технологією отримання розплаву.

З аналізу структурних кривих витікає, що в зразках стекол базальтових волокон, які не мають замкнених включень газу, та в стеклах, одержаних з відносно однорідних розплавів, об'єми несуцільностей розвинені, головним чином, у інтервалі діаметрів до 100 Å.

Таким чином, волокно як виріб може нести інформацію не лише про рівень гомогенності розплавленої породи, а й про хімічний склад (можливо, кристалохімію) родовища, з якого воно одержано.

Диференціальні криві розподілу поглинених об'ємів сорбату підтверджують, що структура волокон не суцільна, не монолітна. Структура поверхні волокон з гірських порід та поверхневого шару, який утворюється в результаті впливу на них різного роду агресивних чинників, становить інтерес при використанні волокнистої компоненти для виготовлення сорбентів, різних матеріалів і композитів. Обробка волокон кислотами збільшує їх питому поверхню і сорбційної ємність.

Структурна крива зразка волокна, обробленого послідовно 4N HCl і 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, вказує на максимальний розвиток несуцільностей тонкої структури (рис.4.41, 4.42).



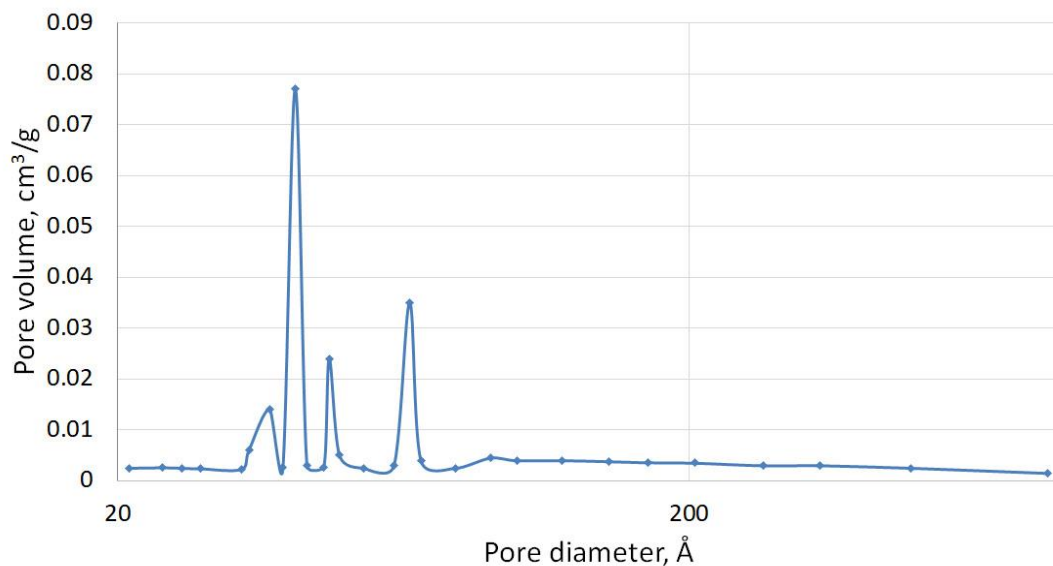


Рисунок 4.41 - Диференціальний розподіл пор за розміром базальтових волокон (діаметр 8-12 мкм) після обробки соляною та сірчаною кислотою (4N HCl та 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

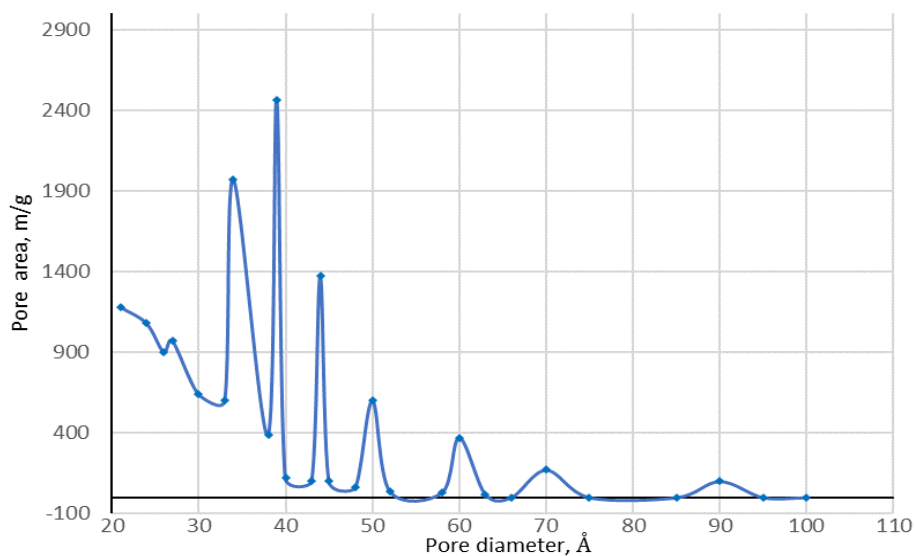


Рисунок 4.42 - Диференціальний розподіл пор за розміром базальтових волокон (діаметр 8-12 мкм) після обробки соляною та сірчаною кислотою (4N HCl та 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

#### 4.5 Висновки до розділу

1. В результаті досліджень отримані модифіковані розплави, стекла та волокна на основі базальту та ільменіту, в яких збільшення вмісту  $TiO_2$  супроводжується збільшенням густини стекел та волокон.

2. Збільшення в розплавах вмісту  $TiO_2$  до 5 % (мас.) майже не впливає на в'язкість розплавів, але підвищує температуру верхньої межі кристалізації на 50 °С, що призводить до звуження температурного інтервалу волокноутворення до 10 °С, при цьому зростає температура нижньої межі волокноутворення до 1410 °С для неперервних волокон і до 1400 °С – для грубих, ), що ускладнює процес і робить майже неможливим отримання неперервних волокон діаметром від 7 до 30 мкм.

3. Збільшення температуростійкості та показників хімічної стійкості стекел та волокон завдяки вмісту  $TiO_2$  зумовлює можливість розширення бази застосування волокон в композиційних матеріалах різного призначення.

4. Показано, що введення оксиду цирконію в розплави гірських порід при температурах (1450-1600) °С збільшує їх в'язкість та здатність до кристалізації. Особливо це помітно при добавках  $ZrO_2$  до 10 % в розплави андезито-базальту. При збільшенні вмісту  $ZrO_2$ , температурний інтервал виробки волокон зменшується, при цьому температура нижньої межі отримання волокон збільшується з 1350°С до 1490 °С.

5. 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.

6. Одержання модифікованих розплавів базальту з цирконієвим концентратом в індукційній печі при температурі  $> 2200$  °С дозволило отримувати неперервну струмину гомогенізованого розплаву скла. Структура отриманих штапельних волокон із розплавів базальту та концентрату цирконію (електронна мікроскопія) однорідна, поверхня волокон гладка.

7. Результати досліджень перебування базальтових волокон модифікованих  $ZrO_2$  в агресивних середовищах (2N NaOH, 2N HCl, 0,5N NaOH,  $H_2O$ ) вказують на високу стійкість волокон. Структура волокон майже не змінилася.

8. Синтезовано тонкі плівки оксидів цирконію (оксихлориду цирконію  $ZrOCl_2$ ) на поверхні волокон із гірських порід методами золь-гель технології та контактного евтектичного плавлення речовин із плівкоутворюючих розчинів (ПУР). Визначено, що 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.

9. Отримані експериментальні дані показали, що умови термообробки при невисоких (500 °C) температурах – найбільш прийнятні для нанесення оксидних захисних покриттів на базальтові, що запобігає або обмежує контакт волокна з агресивним середовищем матриці.

10. 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.

11. Волокна із силікатних систем на основі гірських порід та  $ZrO_2$  мають деякі вкраплення різного ступеню впорядкованості та приховано-кристалічні фази, очевидно, пов'язані із неповним розплавленням, не повною гомогенізацією та процесами перекристалізації у переохолодженому розплаві при їх отриманні.

12. Обробка волокон соляною і сірчаною кислотами призводить до появи гідроксильних груп, які позитивно впливають на адсорбцію бензолу, що свідчить про наявність на їх поверхні розвиненої пористості, за розміром пор близьких до молекули бензолу. Причому, окислення волокна в дві стадії сприяє додатковому підвищенню адсорбції бензолу на їх поверхні і збільшення пористості.

13. Диференціальні криві розподілу поглинених обсягів сорбата підтверджують, що структура всіх досліджених об'єктів не суцільна. Обробка волокон кислотами збільшує їх питому поверхню і сорбційну ємність.

14. Порівняння структурних кривих волокон після обробки кислотами вказує на максимальний розвиток несуцільностей тонкої структури. Для оброблених волокон характерна велика пористість і розвинена структура.

## РОЗДІЛ 5

### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ТА ВОЛОКОН МОДИФІКОВАНИХ $B_2O_3$ ДЛЯ РАДІАЦІЙНОГО ЗАХИСТУ

#### 5.1 Модифікування розплавів оксидом бору

Матеріалами для досліджень обраний андезит-базальт України, який використовують на підприємствах України, Росії та інших країн в промисловому виробництві неперервних базальтових волокон завдяки хорошим технологічним і експлуатаційним характеристикам вироблених волокон [25], а також розплав, скло і неперервні базальтові волокна, отримані з розплаву андезит-базальта без добавок оксиду бору  $B_2O_3$  і з добавками  $B_2O_3$  6,0 % (мас.) (склад 1) та 12,0 % (мас.) (склад 2) [288-289].

У таблиці 5.1 приведено дані по хімічному складу вихідного андезит-базальту і вимоги до хімічного складу сировини для виробництва неперервних волокон [17].

В якості модифікатора використано борний ангідрид,  $B_2O_3$  (безбарвна склоподібна речовина, що плавиться при температурі близько 300 °С) (рис.2.0).

На рис. 5.1 представлено вихідні андезит-базальтові стекла ( рис. 5.1 (а), рис. 5.1 (б)) та стекла, модифіковані 6 % (мас.)  $B_2O_3$  (рис. 5.1 (в), рис. 5.1 (г)) і 12 % (мас.) (рис. 5.1 (д), рис. 5.1 (е))  $B_2O_3$ , після 4-х годин витримки розплавів при температурі 1450 °С.

Таблиця 5.1 - Хімічний склад вихідної гірської породи та вимоги до сировини для виробництва неперервних волокон

Оксиди	Склад, % (мас.)	
	Андезито-базальт, Україна	Вимоги до сировини для виробництва неперервних волокон
SiO <sub>2</sub>	52,84	47,5-55,0
TiO <sub>2</sub>	0,50	0,2-2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,28	14,0-20,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,97	7,0-13,5
FeO	1,66	
MnO	-	-
MgO	6,30	3,0-8,5
CaO	7,10	7,0-11,0
Na <sub>2</sub> O	2,20	2,5-7,5
K <sub>2</sub> O	1,60	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-
H <sub>2</sub> O	-	-
П.п.п.	1,77	не более 5,0
Сумма	100,23	
Мк	5,23	
Мв	2,60	2,2-2,7

За результатами хімічного аналізу розраховано модуль кислотності Мк, що показує кислотно-основні характеристики і модуль в'язкості Мв (формули 3.1-3.2) [227].

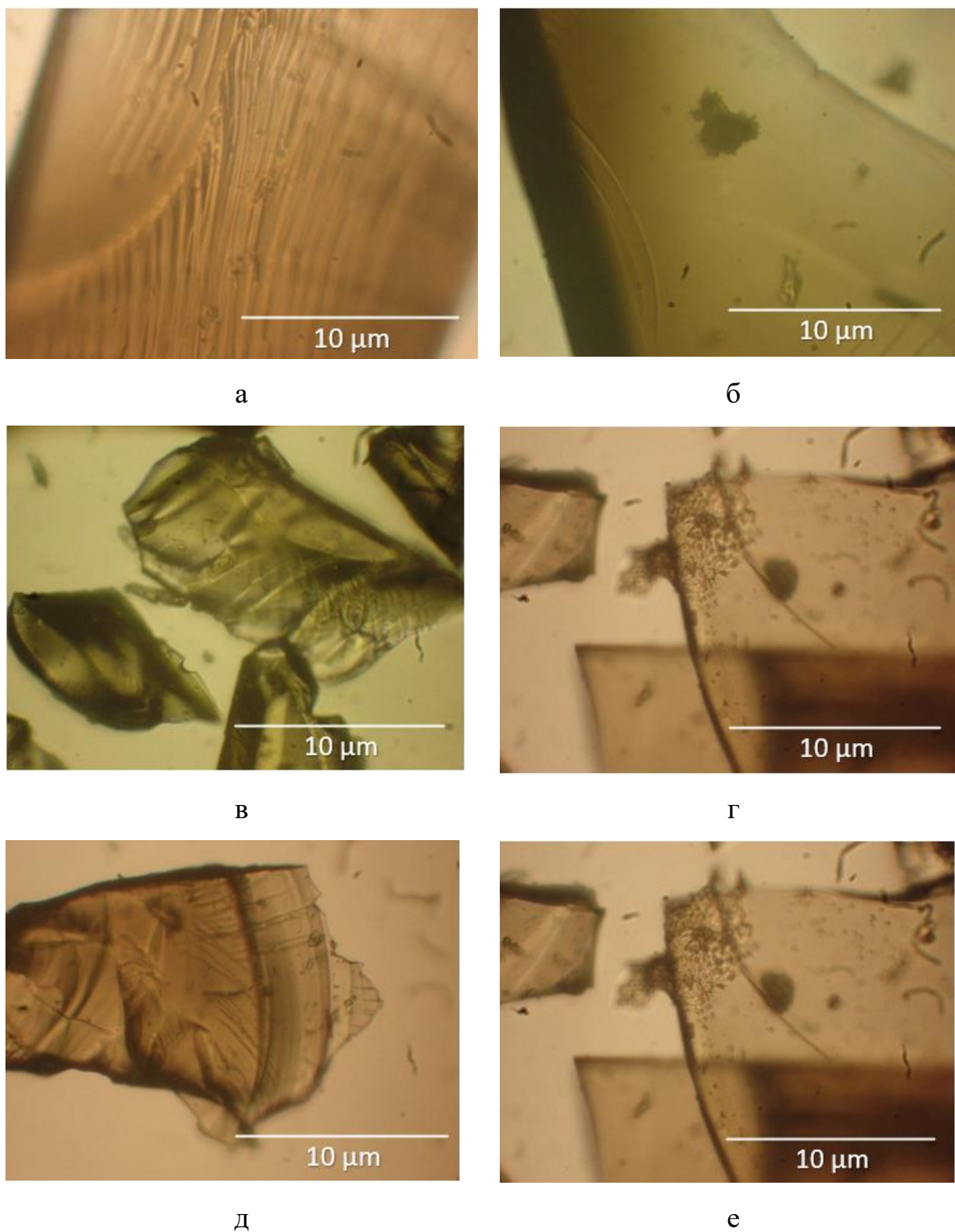


Рисунок 5.1 – Стекла після витримки при 1450 °С протягом 4-х годин : а – однорідне андезито-базальтове скло; б – андезито-базальтове скло з непроваром ; в – однорідне скло Складу 1; г – скло Складу 1 з ліквациєю; д – однорідне скло Складу 2; е – скло Складу 2 з ліквациєю.

Видно (рис. 5.1), що після 4-х годин витримки розплаву при температурі 1450 °С стекла, модифіковані  $B_2O_3$ , досить однорідні (рис. 5.1 (в); рис. 5.1 (д)), в них відсутні непровари, які в незначній кількості зустрічаються в стеклах з андезито-базальту (рис. 5.1 (б)), однак з'являються ділянки ліквації (рис. 5.1 (г), рис. 5.1 (е)), причому в стеклах Складу 2 (рис. 5.1 (е)) такі ділянки більші за площею.

«Доварювання» шихти Складу 1 протягом 1 години (рис. 5.2 (а)) і Складу 2 протягом 3-х годин (рис. 5.2 (б)) дозволяє практично повністю позбавитися від ділянок ліквації та одержати однорідне скло.

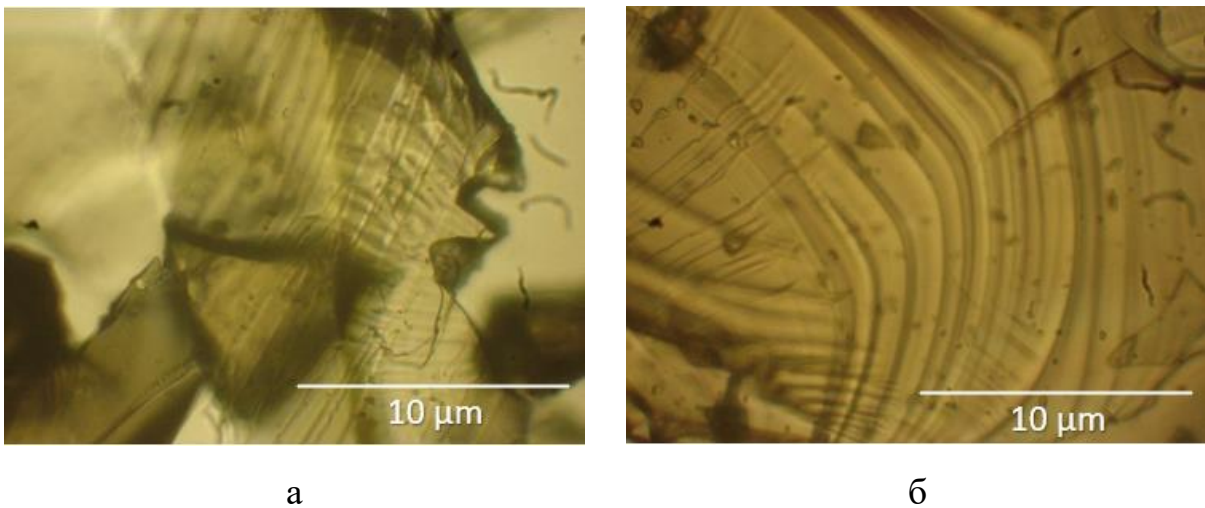


Рисунок 5.2 – Стекла після витримки при 1450 °С :

а – скло Складу 1, витримка 5 годин; б – скло Складу 2, витримка 7 годин

Таким чином, загальний час витримки розплаву при температурі 1450 °С, необхідний для одержання гомогенних модифікованих стекол, склав 5 годин для Складу 1 (6 % (мас.)  $B_2O_3$ ) і 7 годин для Складу 2 (12 % (мас.)  $B_2O_3$ ).

Температурна залежність в'язкості і кристалізаційна здатність практично повністю визначають можливість отримання волокон з розплаву певним способом.



Кристалізаційну здатність розплавів оцінювали за величиною верхньої межі кристалізації ( $t_{\text{ВМК}}$ ). Результати визначення в'язкості розплавів та дані по температурі верхньої межі кристалізації ( $t_{\text{ВМК}}$ ) приведено в Табл. 5.2.

Таблиця 5.2 - Температурна залежність в'язкості і температура верхньої межі кристалізації ( $t_{\text{ВМК}}$ ) розплавів

Порода, номер проби	Характеристики					
	В'язкість $\eta$ , дПа • с, при T, °C					$t_{\text{ВМК}}$ , °C
	1450	1400	1350	1300	1250	
Андезито-базальт	195	302	562	1047	1820	1240
Склад 1 (6 % (мас.) $\text{V}_2\text{O}_3$ )	150	260	455	860	1690	1240
Склад 2 (12 % (мас.) $\text{V}_2\text{O}_3$ )	78	127	220	400	820	1240

Дослідження показали, що  $t_{\text{ВМК}}$  модифікованих складів, як і вихідного андезито-базальту, становить 1240 °C. Таким чином введення до 12 % (мас.)  $\text{V}_2\text{O}_3$  не впливає на кристалізаційну здатність модифікованих розплавів андезито-базальту.

На рис. 5.3 представлена температурна залежність в'язкості розплавів шихт, а на рис.5.4 - логарифмічна залежність в'язкості від зворотної температури.

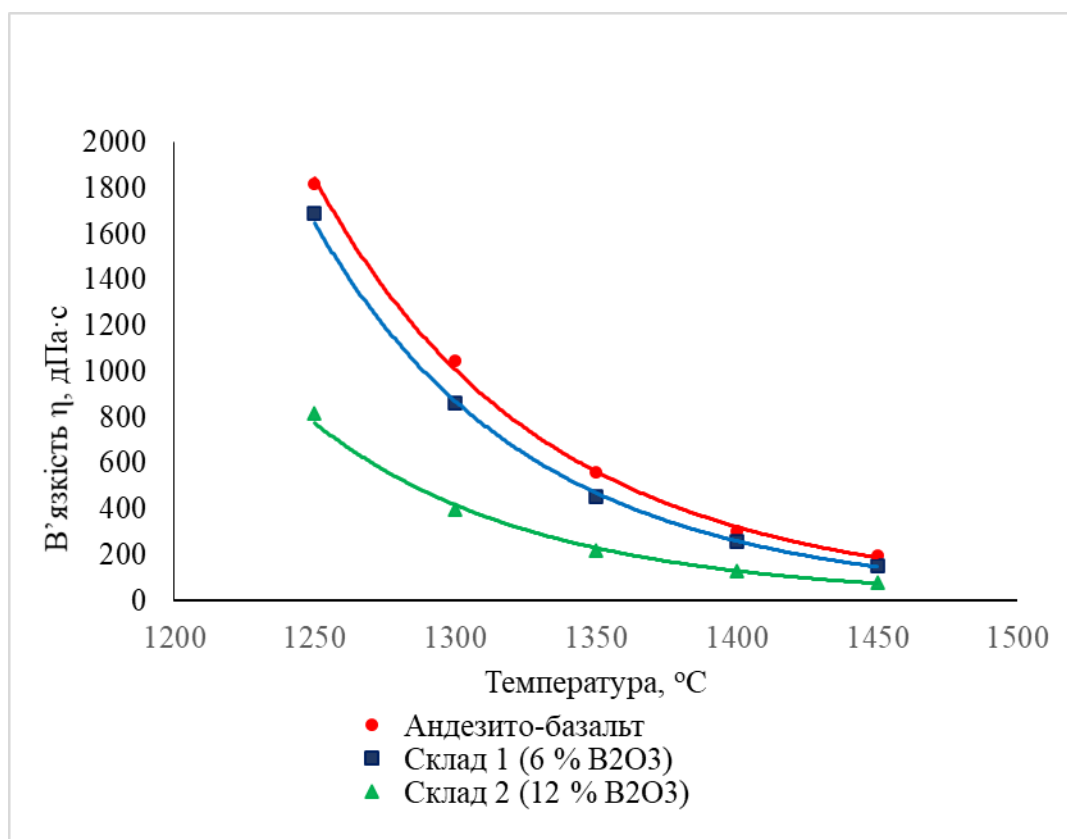


Рисунок 5.3 – Температурна залежність в'язкості розплавів

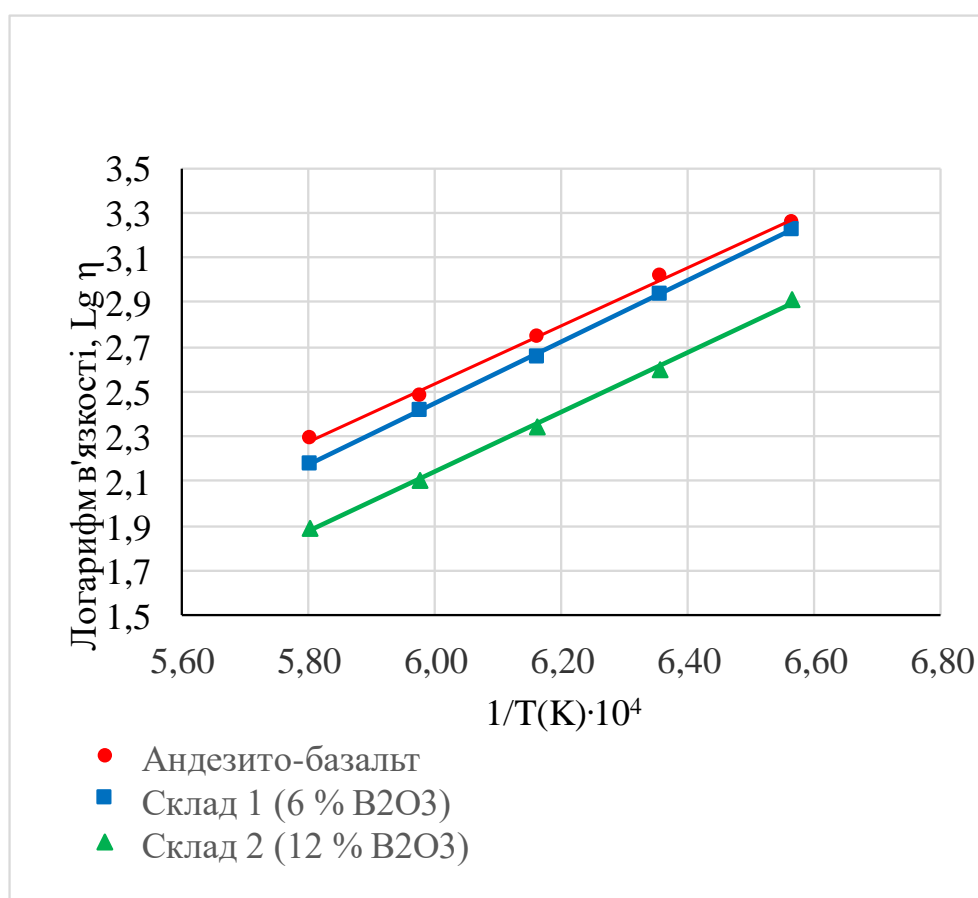


Рисунок 5.4 – Залежність логарифма в'язкості від зворотної температури

З табл.5.2, рис.5.3 і рис. 5.4 видно, що андезито-базальт утворює високов'язкий розплав, відповідно до класифікації наведеної в [25, С.28]. Після введення добавок оксиду бору в'язкість модифікованих розплавів знижується. Особливо помітно вплив добавки 12 % (мас.)  $B_2O_3$  – у цьому випадку абсолютні значення в'язкості, визначені для вихідного розплаву з андезито-базальту, знижуються більш ніж в два рази (таблиця 5.2, рис.5.3 і рис. 5.4).

В'язкість і кристалізаційна здатність розплавів більшою мірою ніж, наприклад, поверхневий натяг і змочуюча здатність, впливають на температурний інтервал вироблення волокон ( $t_{в.в.}$ ), який є одним з найважливіших критеріїв оцінки придатності гірських порід для отримання волокон.  $t_{в.в.}$  - це верхня і нижня температурні границі, в межах яких волокно виробляється без обриву протягом 30 хвилин. Для виробництва неперервних волокон  $t_{в.в.}$  повинен бути не менше (60-70) °С [25].

Визначення  $t_{в.в.}$  полягає у визначенні максимальної і мінімальної температури формування волокон при механічному вертикальному витягуванні нитки з однофільерного тигля на бобіну, при яких в процесі отримання волокон відсутня не тільки обривність, а й затікання фільерного поля внаслідок високої змочуючої здатності, пульсування розплаву на виході фільери, нерівномірність по діаметру при даних температурі і рівні розплаву в тиглі. Результати досліджень по  $t_{в.в.}$  і визначенню діаметра отриманих волокон з вихідної гірської породи та модифікованих шихт приведено в Таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 - Температурний інтервал вироблення неперервних волокон

Проба, склад	t.в.в. °C	Діаметр волокна, мкм
діаметр фільтри – 1,8 мм		
Андезито-базальт	1390 - 1450	7,0-10,0
Склад 1 (6 % (мас.) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1360-1450	6,5-10,0
Склад 2 (12 % (мас.) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1350-1450	6,5-10,0
діаметр фільтри – 2,0 мм		
Андезито-базальт	1380-1450	8,0-11,0
Состав 1 (6 % (мас.) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1330-1450	5,6-11,0
Состав 2 (12 % (мас.) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1320-1450	6,5-12,0

При введенні оксиду бору в розплав андезито-базальту розширюється температурний інтервал вироблення волокон: на (30-40) °C для Складу 1 і на (50-60) °C для Складу 2 при збільшенні діаметру фільтри від 1,8 до 2,0 мм. В даний час в промислових умовах використовують фільтрні живильники з 200-400 фільтрними отворами. Визначене значне розширення t.в.в. модифікованих розплавів (Таблиця 5.3) 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 5.4.

Таблиця 5.4 - Фізико-хімічні характеристики одержаних волокон

Волокно	Характеристики					
	Діаметр, мкм	Середня міцність, МПа	2N NaOH		2N HCl	
			Стійкість, %	Втрата маси, мг	Стійкість, %	Втрата маси, мг
Андезито-базальт	11,3	1840	77,6	943,0	87,0	523,0
Склад 1 (6 % (мас.) $B_2O_3$ )	10,6	1840	87,5	544,0	73,7	1060
Склад 2 (12 % (мас.) $B_2O_3$ )	11,4	1850	80,0	780,0	62,0	1510,0

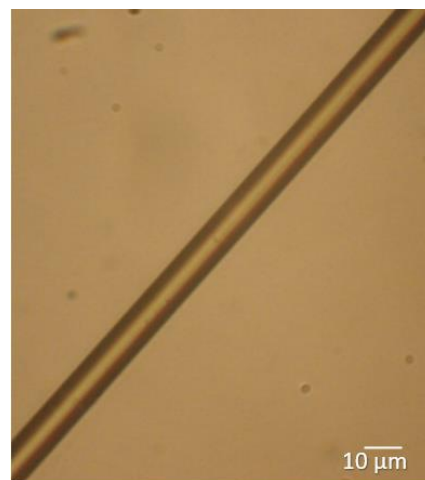
Видно (таблиця 5.4), що для волокон, отриманих з розплаву андезито-базальту, модифікованого 12 % (мас.)  $B_2O_3$ , спостерігається незначне збільшення міцності (від 1840 МПа до 1850 МПа).

В порівнянні з вихідним волокном із андезито-базальту, 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 представлена на рис.5.5. Видно (рис. 5.5 (б)), що поверхня волокна, модифікованого  $B_2O_3$ , рівномірна, однорідна, гладка, мікротріщини і кристалічні включення відсутні.



а)



б)

Рисунок 5.5 – Мікроструктура одержаних волокон: а) - волокно із андезито-базальту; б) - волокно із андезито-базальту з добавкою оксиду бору  $B_2O_3$

СЕМ-фотографії і дані мікрорентгеноспектрального аналізу отриманих неперервних волокон представлено на рис.5.6-5.9 і в таблицях 5.5-5.6.

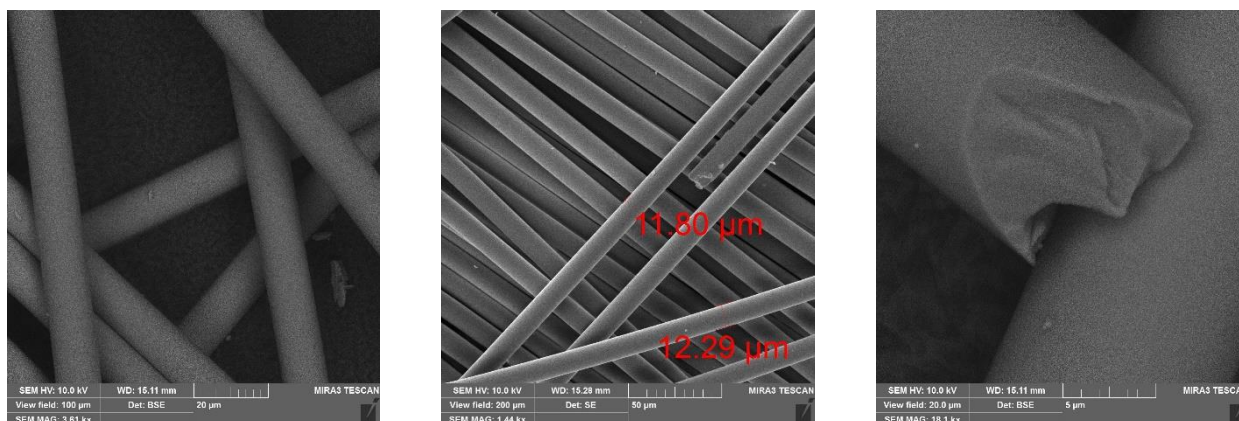


Рисунок 5.6 – СЕМ-фотографії базальтових неперервних волокон із андезитобазальта

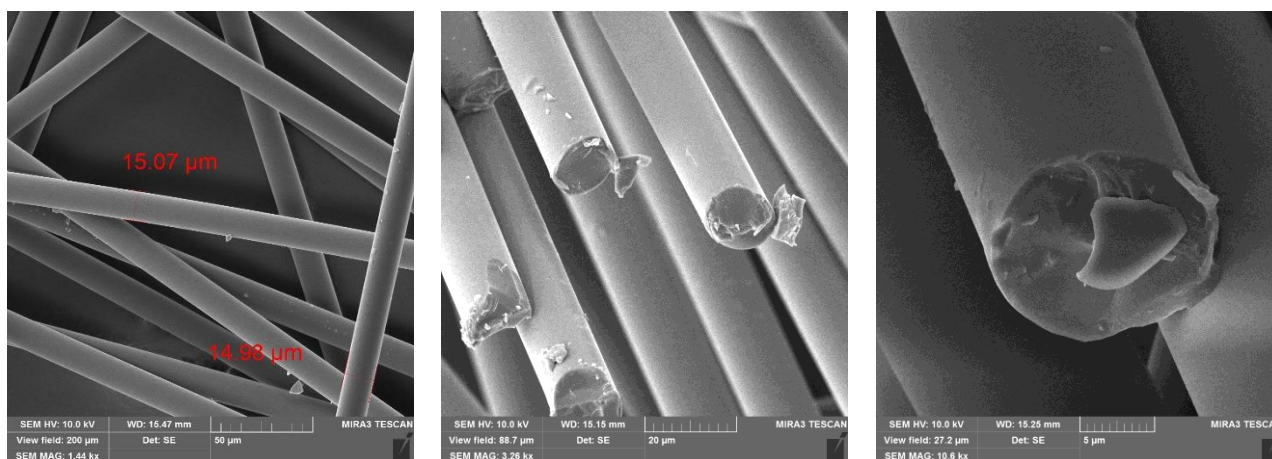


Рисунок 5.7 – СЕМ-фотографії базальтових неперервних волокон Складу 1 (6 % (мас.)  $B_2O_3$ )

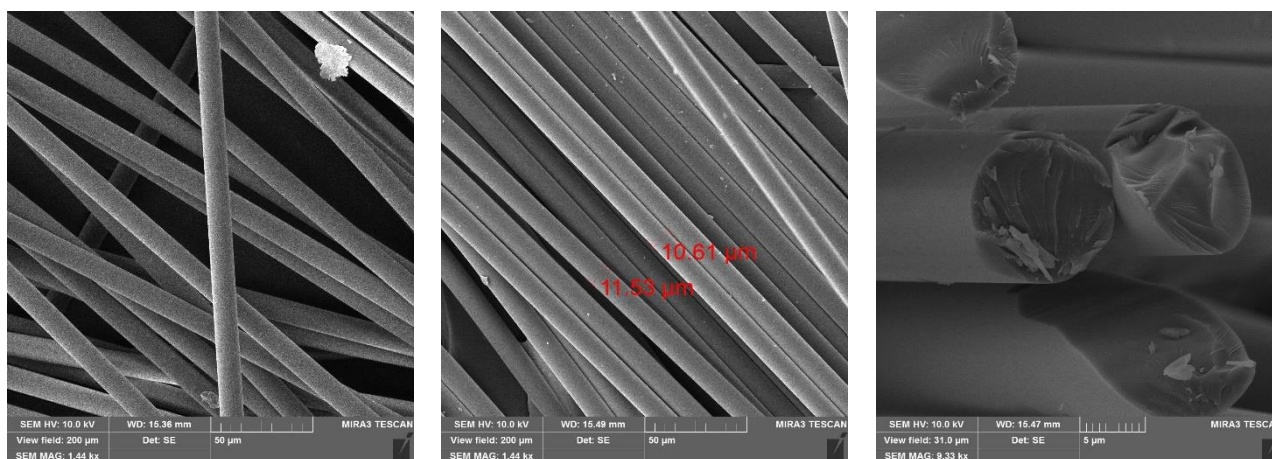


Рисунок 5.8 – СЕМ-фотографії базальтових неперервних волокон Складу 2 (12 % (мас.)  $B_2O_3$ )

Таблиця 5.5 - Вибірковий мікрозондовий аналіз складу базальтових безперервних волокон з андезитом-базальту і модифікованих  $B_2O_3$

Спектр (рис.5.6- 5.8)	Хімічні елементи, %										Всього
	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	B	
Базальтове неперервне волокно із андезитом-базальта											
1	44,95	2,04	2,62	8,79	24,22	1,53	6,39	0,72	8,74	-	100,00
2	45,17	2,07	2,60	8,88	24,61	1,56	6,51	0,83	7,77	-	100,00
Середнє	45,06	2,06	2,61	8,84	24,42	1,55	6,45	0,78	8,26	-	100,00
Станд. відхил.	0,16	0,02	0,01	0,06	0,28	0,02	0,08	0,08	0,69	-	
Базальтове неперервне волокно Складу 1 (6 % (мас.) $B_2O_3$ )											
1	46,38	2,02	2,42	8,41	23,07	1,49	6,24	0,65	7,60	1,72	100,00
2	46,57	1,92	2,36	8,15	23,05	1,26	6,04	0,50	8,21	1,94	100,00
Середнє	46,48	1,97	2,39	8,28	23,06	1,38	6,14	0,58	7,91	1,83	100,00
Станд. відхил.	0,13	0,07	0,04	0,18	0,01	0,16	0,14	0,11	0,43	0,16	
Базальтове неперервне волокно Складу 2 (12 % (мас.) $B_2O_3$ )											
1	46,59	1,65	2,04	7,25	19,90	1,61	7,95	1,23	8,35	3,43	100,00
2	46,81	1,63	1,98	7,15	19,88	1,52	7,75	1,18	8,56	3,54	100,00
Середнє	46,70	1,64	2,01	7,20	19,89	1,57	7,85	1,21	8,46	3,49	100,00
Станд. відхил.	0,16	0,01	0,04	0,07	0,01	0,06	0,14	0,04	0,15	0,08	

Таблиця 5.6 – Склад базальтових неперервних волокон з андезитом-базальту та модифікованих  $B_2O_3$

Склад, порода	Оксиди, %									Всього
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	FeO+ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Андезитом- базальт	52,23	16,70	4,33	9,03	11,80	2,77	1,86	1,29	-	100,00
Склад 1 (6% (мас.) $B_2O_3$ )	49,33	15,65	3,97	8,59	11,32	2,66	1,66	0,96	5,90	100,00
Склад 2 (12% (мас.) $B_2O_3$ )	42,56	13,56	3,38	11,11	11,99	2,23	1,92	2,04	11,23	100,00

Як видно з таблиць 5.5-5.6,  $V_2O_3$  гомогенно розподіляється в модифікованих волокнах, 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.)  $V_2O_3$ ).



## **5.2 Експериментальні дослідження захисних властивостей від нейтронного випромінювання композитного бетону при різних дозуваннях базальт-борної фібри**

Для експериментального визначення поглинання нейтронного випромінювання виготовлено зразки бетону, армованого базальтовою фіброю Складу 1 (6 % (мас.)  $B_2O_3$ ) та Складу 2 (12 % (мас.)  $B_2O_3$ ). 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 ( $5 \text{ кг/м}^3$ ;  $20 \text{ кг/м}^3$  та  $30 \text{ кг/м}^3$  в кожному. Умовне позначення наборів зразків: А, В, С, D, R.

Вимірювання щільності потоку нейтронів (ЩПН) проводилися радіометром-дозиметром МКС-01р з блоком детектування БДКН-03Р. Дослідження виконано в Інституті проблем радіаційної безпеки [290-291].

Вимірювання проведено за двома умовами опромінення зразків, в різних геометріях:

- "простий" нейтронний експеримент: зразки бетону розміщено в ізотропному нейтронному полі від Pu-Be джерела нейтронів;
- "складний" нейтронний експеримент : вимірювання з геометрією, що дозволяє врахувати відображені і розсіяні нейтрони.

В "простому" експерименті блок детектування розташовувався по осі і на висоті розташування джерела в контейнері (Рисунок 5.10). Відстань між блоком детектування та передньою стіною контейнера становила  $L = 500 \text{ мм}$ . Проводилось 10 вимірювань ЩПН  $\phi_0$  без зразків бетону. Виміри проводилися для теплових, а також проміжних і швидких нейтронів (блок детектування з встановленою кадмієвою насадкою). Між блоком детектування і джерелом послідовно встановлювали від одного до п'яти зразків бетону з кожного набору. Проведено по 10 вимірювань для кожної конфігурації і набору зразків. На

Рисунку 5.11 показано фотографії установки та деяких етапів проведення вимірювань.

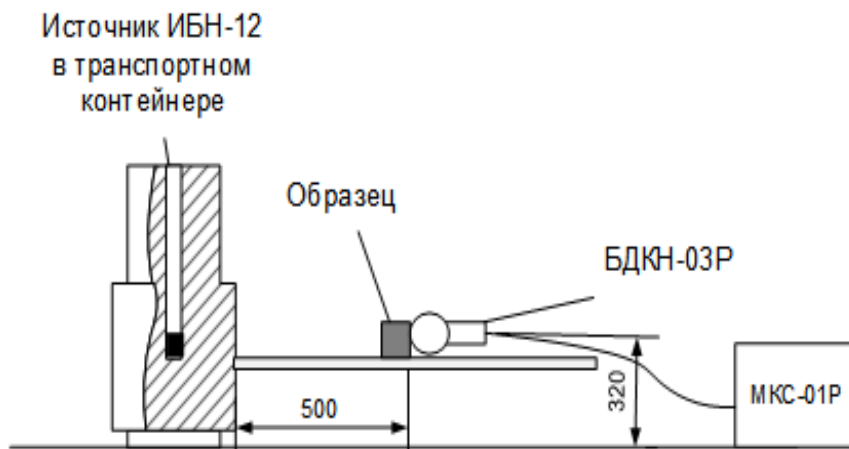


Рисунок 5.10 – Схематичне зображення геометрії вимірювання в "простому" експерименті



Рисунок 5.11 – Фотографії установки та деяких етапів проведення вимірювань в "простому" експерименті

Схема геометрії вимірювання в "складному" експерименті представлена на (рисунок 5.12). Для проведення вимірювань був зібраний контейнер з нейтрон-стопів. Контейнер – це закрита з усіх боків коробка у вигляді паралелепіпеда розмірами (580×500×300) мм, товщина стінок 70 мм. В одній зі стінок контейнера зроблено прямокутний отвір перетином рівним перетину зразків. Всередину контейнера навпроти отвору встановлювався блок детектування. Проводилось 10 вимірювань ЩПН  $\phi 0$  без зразків бетону. Виміри проводилися для теплових, а також проміжних і швидких нейтронів (блок детектування з встановленою кадмієвою насадкою). Навпроти отвору між блоком детектування та джерелом послідовно встановлювалися від одного до п'яти зразків бетону з кожного набору. Проводилось по 10 вимірювань ЩПН для кожної конфігурації і набору зразків. Виміри проводилися для теплових, а також проміжних і швидких нейтронів (блок детектування з встановленою кадмієвою насадкою).



Рисунок 5.12 – Схематичне зображення геометрії вимірювання в "складному" експерименті

Результати розрахунків параметрів поглинаючих властивостей для "простого" експерименту приведено в (таблицях 5.7-5.8)

Таблиця 5.7 – Результати вимірювань. "Простий" експеримент, проміжні і швидкі нейтрони

Вимірювання	ЩПН, проміжні і швидкі, "простий" (см <sup>2</sup> ·с) <sup>-1</sup>										Середнє (см <sup>2</sup> ·с) <sup>-1</sup>	СКО (см <sup>2</sup> ·с) <sup>-1</sup>	δ %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
<b>Ф0</b>	746	741	748	809	733	789	737	746	785	753	<b>758,7</b>	<b>25,9</b>	<b>2,2</b>
<b>R1</b>	575	559	575	531	572	581	585	570	528	540	<b>561,6</b>	<b>21,1</b>	<b>2,4</b>
<b>R2</b>	488	468	517	480	491	498	525	482	513	473	<b>493,5</b>	<b>19,3</b>	<b>2,5</b>
<b>R3</b>	480	490	540	518	490	519	459	469	474	513	<b>495,2</b>	<b>26,1</b>	<b>3,3</b>
<b>R4</b>	492	517	483	500	520	485	483	520	491	494	<b>498,5</b>	<b>15,1</b>	<b>1,9</b>
<b>R5</b>	511	495	478	502	515	503	514	485	473	500	<b>497,6</b>	<b>14,8</b>	<b>1,9</b>
<b>A1</b>	500	552	530	559	546	519	555	499	538	550	<b>534,8</b>	<b>22,2</b>	<b>2,6</b>
<b>A2</b>	502	490	469	473	499	460	464	537	512	475	<b>488,1</b>	<b>24,5</b>	<b>3,2</b>
<b>A3</b>	481	468	483	497	476	488	478	459	483	466	<b>477,9</b>	<b>11,2</b>	<b>1,5</b>
<b>A4</b>	466	484	481	495	479	450	493	470	463	466	<b>474,7</b>	<b>14,2</b>	<b>1,9</b>
<b>A5</b>	461	509	419	443	480	478	463	491	488	543	<b>477,5</b>	<b>34,4</b>	<b>4,6</b>
<b>B1</b>	512	581	546	530	585	562	517	573	563	548	<b>551,7</b>	<b>25,7</b>	<b>2,9</b>
<b>B2</b>	485	490	586	530	506	502	496	469	513	506	<b>508,3</b>	<b>31,9</b>	<b>4,0</b>
<b>B3</b>	480	529	464	485	488	499	489	512	505	470	<b>492,1</b>	<b>19,6</b>	<b>2,5</b>
<b>B4</b>	498	494	472	497	504	502	505	460	499	510	<b>494,1</b>	<b>15,7</b>	<b>2,0</b>
<b>B5</b>	452	488	494	501	503	513	501	505	497	414	<b>486,8</b>	<b>30,5</b>	<b>4,0</b>
<b>C1</b>	516	549	514	518	544	564	550	527	549	571	<b>540,2</b>	<b>20,3</b>	<b>2,4</b>
<b>C2</b>	475	502	504	484	526	509	503	476	504	480	<b>496,3</b>	<b>16,7</b>	<b>2,1</b>
<b>C3</b>	472	508	496	493	506	491	455	494	479	457	<b>485,1</b>	<b>18,7</b>	<b>2,4</b>
<b>C4</b>	461	512	496	498	506	474	490	480	468	478	<b>486,3</b>	<b>16,8</b>	<b>2,2</b>
<b>C5</b>	480	482	485	525	473	478	501	458	467	497	<b>484,6</b>	<b>19,1</b>	<b>2,5</b>
<b>D1</b>	524	540	487	533	560	511	517	554	509	558	<b>529,3</b>	<b>24,1</b>	<b>2,9</b>
<b>D2</b>	486	476	511	450	507	447	536	502	442	460	<b>481,7</b>	<b>31,9</b>	<b>4,2</b>
<b>D3</b>	443	459	485	446	484	477	515	477	507	466	<b>475,9</b>	<b>23,6</b>	<b>3,1</b>
<b>D4</b>	462	491	465	463	429	464	424	500	472	494	<b>466,4</b>	<b>25,3</b>	<b>3,4</b>
<b>D5</b>	454	489	465	472	457	439	482	474	463	451	<b>464,6</b>	<b>15,1</b>	<b>2,1</b>

Таблиця 5.8 – Результати вимірювань. "Простий" експеримент, теплові нейтрони

Вимірювання	ЩПН, теплові, "простий"										Середнє $(\text{см}^2 \cdot \text{с})^{-1}$	СКО $(\text{см}^2 \cdot \text{с})^{-1}$	$\delta$ %
	$(\text{см}^2 \cdot \text{с})^{-1}$												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
<b>Ф0</b>	228	222	231	216	246	233	228	224	234	229	<b>229,1</b>	<b>8,0</b>	<b>7,0</b>
<b>R1</b>	110	97	96	101	84	105	98	99	90	100	<b>98,0</b>	<b>7,2</b>	<b>4,7</b>
<b>R2</b>	84	86	82	88	95	88	97	77	81	100	<b>87,8</b>	<b>7,5</b>	<b>5,4</b>
<b>R3</b>	93	83	86	80	87	89	88	96	89	90	<b>88,1</b>	<b>4,6</b>	<b>3,3</b>
<b>R4</b>	80	88	99	86	89	84	81	89	88	93	<b>87,7</b>	<b>5,6</b>	<b>4,0</b>
<b>R5</b>	87	92	85	82	92	81	84	86	96	71	<b>85,6</b>	<b>7,0</b>	<b>5,2</b>
<b>A1</b>	84	92	90	93	97	86	102	105	93	89	<b>93,1</b>	<b>6,6</b>	<b>4,5</b>
<b>A2</b>	86	85	84	98	90	82	90	88	94	79	<b>87,6</b>	<b>5,7</b>	<b>4,1</b>
<b>A3</b>	94	89	74	87	84	88	81	88	85	82	<b>85,2</b>	<b>5,4</b>	<b>4,0</b>
<b>A4</b>	89	91	92	95	86	83	101	92	88	81	<b>89,8</b>	<b>5,8</b>	<b>4,1</b>
<b>A5</b>	92	90	80	85	81	90	83	82	78	74	<b>83,5</b>	<b>5,8</b>	<b>4,4</b>
<b>B1</b>	106	93	86	90	94	99	92	89	87	90	<b>92,6</b>	<b>6,0</b>	<b>4,1</b>
<b>B2</b>	70	93	74	85	84	85	87	95	88	86	<b>84,7</b>	<b>7,6</b>	<b>5,7</b>
<b>B3</b>	89	82	75	86	84	84	83	89	82	88	<b>84,2</b>	<b>4,2</b>	<b>3,2</b>
<b>B4</b>	83	89	94	80	98	82	94	84	83	81	<b>86,8</b>	<b>6,4</b>	<b>4,7</b>
<b>B5</b>	78	74	85	83	90	93	82	87	78	73	<b>82,3</b>	<b>6,6</b>	<b>5,1</b>
<b>C1</b>	92	91	96	88	96	90	89	94	98	84	<b>91,8</b>	<b>4,3</b>	<b>3,0</b>
<b>C2</b>	91	94	89	86	79	77	87	86	80	87	<b>85,6</b>	<b>5,4</b>	<b>4,0</b>
<b>C3</b>	107	81	84	81	92	88	92	96	77	92	<b>89,0</b>	<b>8,8</b>	<b>6,3</b>
<b>C4</b>	77	92	93	76	87	82	84	98	90	82	<b>86,1</b>	<b>7,2</b>	<b>5,3</b>
<b>C5</b>	91	95	88	83	78	90	86	101	88	89	<b>88,9</b>	<b>6,3</b>	<b>4,5</b>
<b>D1</b>	94	91	84	75	98	75	88	89	84	86	<b>86,4</b>	<b>7,4</b>	<b>5,4</b>
<b>D2</b>	83	75	88	79	79	85	95	85	68	89	<b>82,6</b>	<b>7,7</b>	<b>5,9</b>
<b>D3</b>	81	78	76	78	86	70	81	76	80	78	<b>78,4</b>	<b>4,2</b>	<b>3,4</b>
<b>D4</b>	78	89	87	75	83	79	79	77	81	80	<b>80,8</b>	<b>4,4</b>	<b>3,4</b>
<b>D5</b>	76	71	75	85	79	85	80	76	84	85	<b>79,6</b>	<b>5,0</b>	<b>4,0</b>

В (таблицях 5.9-5.12) показані результати розрахунків проведених експериментів.

Таблиця 5.9 – Результати розрахунків. "Простий" експеримент, теплові нейтрони

Вимірювання	ЩПН $\varphi_i$ ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) <sup>-1</sup>	$\lambda$ , см	Поглинання Р відн. од.
R1	98	11,8	0,57
R2	87,8	20,9	0,62
R3	88,1	31,4	0,62
R4	87,7	41,7	0,62
R5	85,6	50,8	0,63
A1	93,1	11,1	0,59
A2	87,6	20,8	0,62
A3	85,2	30,3	0,63
A4	89,8	42,7	0,61
A5	83,5	49,5	0,64
B1	92,6	11,0	0,60
B2	84,7	20,1	0,63
B3	84,2	30,0	0,63
B4	86,8	41,2	0,62
B5	82,3	48,8	0,64
C1	91,8	10,9	0,60
C2	85,6	20,3	0,63
C3	89	31,7	0,61
C4	86,1	40,9	0,62
C5	88,9	52,8	0,61
D1	86,4	10,3	0,62
D2	82,6	19,6	0,64
D3	78,4	28,0	0,66
D4	80,8	38,4	0,65
D5	79,6	47,3	0,65
$\varphi_0$ , ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) <sup>-1</sup>	<b>229,1</b>		

Таблиця 5.10 – Результати розрахунків. "Простий" експеримент, проміжні і швидкі нейтрони

Вимірювання	ЩПН $\varphi_i$ ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) <sup>-1</sup>	$\lambda$ , см	Поглинання Р відн. од.
R1	561,6	33,24	0,260
R2	493,5	46,50	0,350
R3	495,2	70,32	0,347
R4	498,5	95,24	0,343
R5	497,6	118,54	0,344
A1	534,8	28,59	0,295
A2	488,1	45,34	0,357
A3	477,9	64,91	0,370
A4	474,7	85,30	0,374
A5	477,5	107,98	0,371
B1	551,7	31,39	0,273
B2	508,3	49,93	0,330
B3	492,1	69,30	0,351
B4	494,1	93,27	0,349
B5	486,8	112,68	0,358
C1	540,2	29,44	0,288
C2	496,3	47,12	0,346
C3	485,1	67,08	0,361
C4	486,3	89,93	0,359
C5	484,6	111,54	0,361
D1	529,3	27,77	0,302
D2	481,7	44,03	0,365
D3	475,9	64,32	0,373
D4	466,4	82,21	0,385
D5	464,6	101,95	0,388
$\varphi_0$ , ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) <sup>-1</sup>	<b>758,7</b>		

Таблиця 5.11 – Результати розрахунків. "Складний" експеримент, теплові нейтрони

Вимірювання	ЩПН $\varphi'_i$ ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) <sup>-1</sup>	$\lambda$ , см	Поглинання Р відн. од.
R1	29,0	7,44	0,739
R2	29,0	14,89	0,739
R3	28,6	22,10	0,743
R4	27,2	28,42	0,755
R5	27,9	36,17	0,749
A1	31,5	7,94	0,716
A2	27,1	14,20	0,756
A3	26,3	20,86	0,763
A4	26,7	28,09	0,759
A5	25,4	33,88	0,771
B1	27,5	7,17	0,752
B2	24,4	13,20	0,780
B3	22,0	18,53	0,802
B4	21,4	24,27	0,808
B5	22,3	31,19	0,799
C1	25,9	6,86	0,767
C2	21,6	12,20	0,806
C3	18,5	16,72	0,834
C4	19,9	23,24	0,821
C5	17,4	26,95	0,844
D1	26,2	6,93	0,764
D2	21,6	12,23	0,805
D3	21,3	18,19	0,808
D4	19,7	23,14	0,823
D5	19,0	28,37	0,828
$\varphi'_0$ , ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) <sup>-1</sup>	111,0		



Таблиця 5.12 – Результати розрахунків. "Складний" експеримент, проміжні і швидкі нейтрони

Вимірювання	ЩПН $\varphi'_i$ (см <sup>2</sup> ·с) <sup>-1</sup>	$\lambda$ , см	Поглинання Р відн. од.
R1	104,8	8,31	0,700
R2	44,9	9,76	0,871
R3	13,1	9,15	0,962
R4	14,0	12,45	0,960
R5	9,7	13,97	0,972
A1	109,0	8,60	0,687
A2	41,3	9,38	0,882
A3	17,3	9,99	0,950
A4	25,1	15,20	0,928
A5	11,1	14,51	0,968
B1	102,6	8,17	0,706
B2	28,5	7,99	0,918
B3	2,0	5,82	0,994
<b>B4</b>			
<b>B5</b>			
C1	109,5	8,63	0,686
C2	41,2	9,37	0,882
C3	21,2	10,72	0,939
C4	10,5	11,42	0,970
C5	4,8	11,68	0,986
D1	88,5	7,29	0,746
D2	24,3	7,51	0,930
D3	4,9	7,04	0,986
<b>D4</b>			
<b>D5</b>			
$\varphi'_0,(\text{см}^2 \cdot \text{с})^{-1}$	<b>348,8</b>		

На (рисунку 5.13) представлена зміна нейтронного потоку в залежності від складу бетону. Збільшення кількості конкретних зразків бетону дозволило змодельювати збільшення товщини бетонної стінки від 10 см (1 зразок) до 50 см (5 зразків)

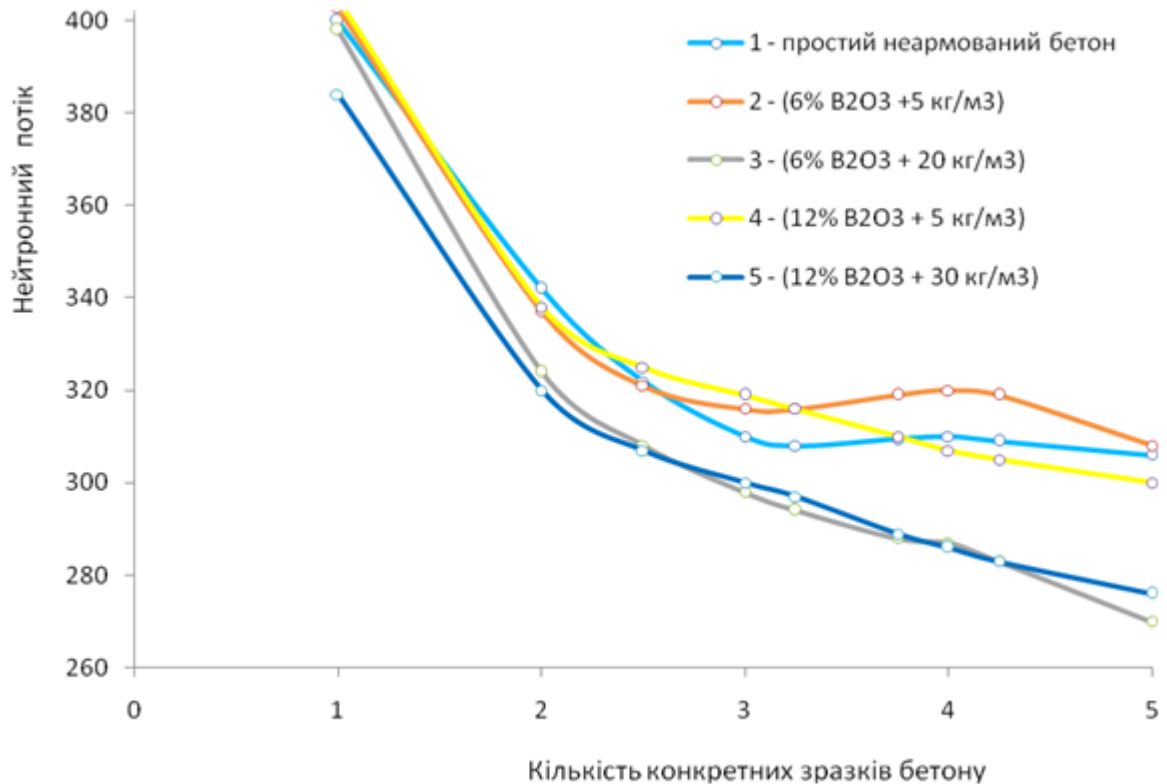


Рисунок 5.13 – Зміна нейтронного потоку в залежності від складу бетону

Видно (Рисунок 5.13), що додавання 5кг/м<sup>3</sup> базальт-борної фібри як Складу 1 (6 % (мас.) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), так і Складу 2 (12 % (мас.) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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/м<sup>3</sup> для складу 1 та до 30 кг/м<sup>3</sup> 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 [290-291].

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.

### 5.3 Висновки до розділу

1. Досліджено розплави і волокна з андезито-базальту, модифікованого оксидом бору (6 і 12 % (мас.)). Визначено, що порівняно з вихідним розплавом андезито-базальту, при збільшенні вмісту  $B_2O_3$  більш ніж в два рази знижується абсолютні значення в'язкості розплавів та розширюється температурний інтервал вироблення модифікованих волокон.

2. Встановлено збільшення лугостійкості модифікованих волокон (до 9 % при введенні 6 % (мас.)  $B_2O_3$  і до 2,4 % при введенні 12 % (мас.)  $B_2O_3$ ) та зниження їх кислотостійкості (до 13 та 25 % відповідно) у порівнянні з вихідним розплавом андезито-базальту.

3. Вибірковий мікрозондовий аналіз складу базальтових неперервних волокон з андезито-базальту і модифікованих  $B_2O_3$ , показав, що  $B_2O_3$  гомогенно розподіляється в модифікованих волокнах, а його кількість практично відповідає розрахованій - 5,9 % (мас.) для Складу 1 (6 % (мас.)  $B_2O_3$ ) і 11,23 % (мас.) для Складу 2 (12 % (мас.)  $B_2O_3$ ).

4. Проведено дослідження захисних властивостей від нейтронного випромінювання композитного бетону з різною кількістю базальт-борної фібри. Показано, що потік нейтронів крізь 10 см композитного бетону, що вміщує

фібру з 12 % (мас.)  $B_2O_3$ , зменшується на 15 %, а при вмісті 6 % (мас.)  $B_2O_3$  - лише на 3 %. При збільшенні товщини бетону до 50 см обидва типи фібри сприяють зменшенню потоку нейтронів в 2-3 рази. Для захисних споруд з великою товщиною бетонів рекомендовано фібру, що вміщує 6 % (мас.)  $B_2O_3$ , а для малої товщини бетонів – фібру з 12 % (мас.)  $B_2O_3$ .

5. Проведені дослідження вказують на можливість розширення сировинної бази для отримання базальтових волокон з підвищеними характеристиками та на перспективність застосування вказаних волокон та композицій на їх основі в різних галузях господарства (будівельній, хімічній, нафтопереробній, суднобудівній, аграрній та ін.).

6. Вперше розроблено та отримано волокна з гірських порід типу базальтів, модифіковані  $B_2O_3$  в промислових умовах на ТОВ ВКП «Чернівецький завод теплоізоляційних матеріалів», що підтверджено актом впровадження (Додаток 2), отримано патенти на корисну модель та патент на винахід [292-294].

## РОЗДІЛ 6

### РОЗРОБКА 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.

#### **6.1 Сировина для одержання неперервних алюмосилікатних волокон**

Для отримання неперервних алюмосилікатних волокон з гірських порід з підвищеною термостійкістю та стійкістю до лугів та кислот створено новий склад сировинної шихти: базальт 975-95 % (мас.) та гірська порода кислого складу обсидіан (5-25 % (мас.)).

Використання такої шихти дозволяє отримати волокна більш хімічно стійкі в кислому середовищі на 21-37 %, в лугах – на 1-5 % [295].

Додаткове введення в розплав  $Ni_2O_3$  в кількості 0,11-0,5 % (мас.) у вигляді оксиду нікелю або феронікелевих шлаків також має підвищену стійкість до дії лугів [296].

#### **6.2 Скловарна електропіч**

Для підвищення продуктивності роботи скловарних електропечей та зменшення енерговитрат, що сприяє зниженню собівартості волокон, що виготовляються із розплавів гірських порід запропоновано Виконання нагрівальних елементів в вигляді круглих пластин однакової товщини та різних за діаметром із співвідношенням їх за діаметром як 1:(1,5-2), кожна з яких прилягає одна до одної площинами, забезпеченими шаром електроізоляційного

матеріалу при ексцентричному їх зміщенні з можливістю створення між собою лінії найменшого опору проходженню електричного струму дає змогу створенню мікроелектричних дуг, температура в яких здатна оплавляти найтугоплавкіші матеріали та розкласти пари води на водень та кисень та сприяє підвищенню якості виробів. Використання такого нагрівального елемента дає змогу забезпечити температуру в зоні горіння мікроелектричних дуг понад 5000 °С, що дає змогу розкласти воду водяних парів на водень та кисень, реакція сполучення яких дає змогу виділення тепла не тільки в зоні горіння мікроелектричних дуг, а і в просторі за межами цих дуг. В результаті досягається можливість підвищення нагріву розплаву не через матеріал безпосередньою передачею тепла розплаву, що дає можливість підвищення терміну роботи скловарної печі. В результаті досягається підвищення продуктивності виготовлення виробів із скло розплавів та зменшення їх собівартості при одночасному розширенню можливостей використання різних надтугоплавких гірських порід для виготовлення з їх розплавів різних скловиробів.

Скловарна електропіч представлена на рис.6.1 в розрізі та рис.6.2 у вигляді зверху в розрізі. Скловарна електропіч включає верхню стінку 1, бокові стінки 2, нижню стінку 3, додаткову горизонтальну стінку 4, топкову камеру 5, камеру обігріву струменів розплаву 6, отвір завантаження сировини 7, нагрівальні елементи 8, коробчату вставку 9, вертикальні пластини формування струменів розплаву 10, канал прийому розплаву 11, вертикальні канавки 12, канали 13 між вертикальними пластинами, конусний виступ 14, струмопідводи 15 нагрівальних елементів, патрубкі подачі водяних парів 16, отвір виходу газів 17.

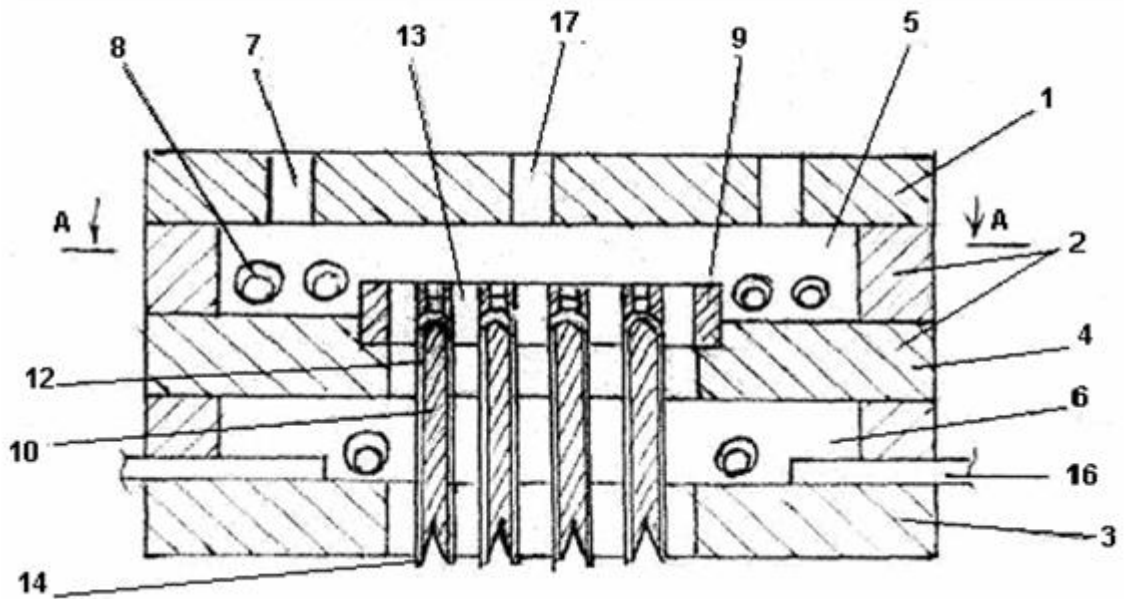


Рисунок 6.1 – Скловарна електропіч в розрізі

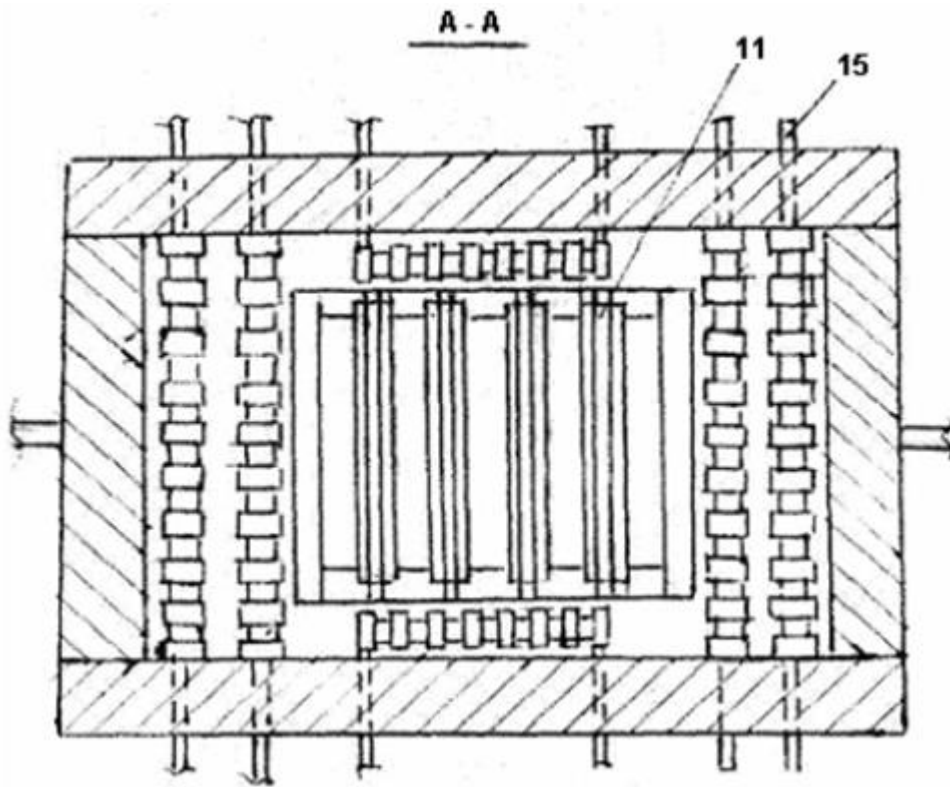


Рисунок 6.2 – Скловарна електропіч в розрізі (вид зверху)

Працює скловарна електропіч таким чином. Подрібнену сировину завантажують через отвір завантаження сировини 7 верхньої стінки 1 на поверхню додаткової горизонтальної стінки 4 між боковими стінками 2. Через

нагрівальні елементи 8 по струмопідводам 15 подають електричний струм. Внаслідок цього сировина оплавляється теплом від горіння мікроелектричних дуг між пластинами нагрівальних елементів. Отриманий при цьому розплав по каналах прийому розплаву 11 направляється по вертикальним канавкам 12 на виробку. Для забезпечення підігріву розплаву в камері підігріву розплаву 6 між круглими пластинами нагрівальних елементів 8 при проходженні через них електричного струму виникають мікроелектричні дуги, на які по патрубкам подачі водяних парів 16 подається водяний пар. В результаті під дією надвисокої температури, що виділяється мікроелектричними електродугами, водяні пари розкладаються на водень та кисень. Одночасно, на відстані від мікроелектродуг водень та кисень сполучаються та виділяють при цьому тепло, що дає змогу додаткового обігріву розплаву в вертикальних канавках. Розжарені гази по каналам 13 між вертикальними пластинами направляються в топкову камеру 5, що позитивно сприяє підвищенню температури для оплавлення сировини та нагріву вертикальним пластин формування струменів розплаву. В вертикальних канавках вертикальних пластин формування струменів розплаву 10 розплав із каналів прийому розплаву направляється на подальшу обробку. Відпрацьовані гази з топкової камери виходять в навколишнє середовище через отвір виходу газів 17. Канали 13 між вертикальними пластинами дають змогу обігрівати струмені розплаву в вертикальних канавках, які в підігрітому стані формується на конусних виступах в вигляді цибулинок для витягування неперервних волокон, або в вигляді струменів для переробки їх в штапельні волокна. Характерною особливістю мікроелектричних дуг є те, що вони дають можливість оплавляти в лічені десятки секунд надтугоплавкіші матеріали, наприклад карбіди, оксиди алюмінію дісілід молібдену та інші матеріали. Використання таких нагрівальних елементів дає змогу не тільки для підвищення продуктивності оплавлення сировини, а і при необхідності доведення розплавів до потреби в забезпеченні потрібної їх в'язкості в процесі виробки необхідних виробів при збільшенні терміну їх роботи. В результаті з'являється можливість не тільки



підвищити продуктивність виготовлення виробів із різних сировинних матеріалів, а і зменшити затрати електроенергії для приготування склорозплавів, оскільки в процесі роботи нагрівальних елементів, в яких використовуються можливості мікроелектродуг, з'являється можливість на порядок підвищити температури дуг за рахунок не тільки збільшення їх кількості, а і за рахунок проходження електричного струму через розриви між пластинами по яких проходить електричний струм, в яких підтримується надвисока температура, що знижує на порядки опір проходженню електричного струму. Окрім цього в зоні горіння мікроелектродуг виникає потужне магнітне поле, що також сприяє зменшенню затрат електроенергії [297].

### 6.3 Фідер скловарної печі

Для стабільної роботи фільтрального живильника запропоновано застосування жаростійкої вставки у фідері скловарної печі, що дозволяє створити необхідні параметри розплаву - напір і температуру.

Фідер скловарної печі схематично зображений на рис.6.3 у розрізі і на рис.6.4 - у поперечному розрізі.

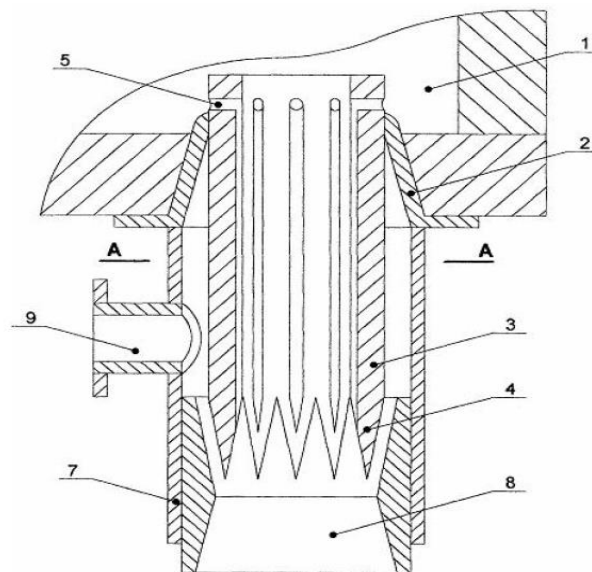


Рисунок 6.3 – Фідер скловарної печі в розрізі

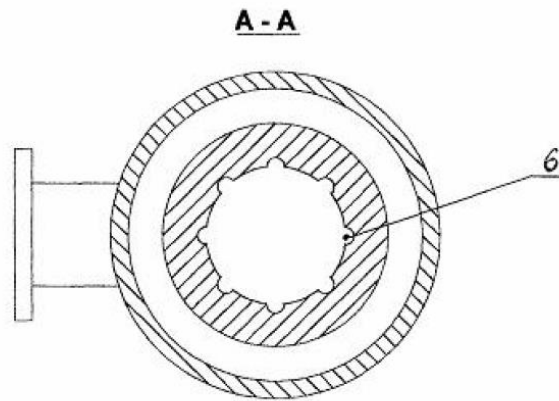


Рисунок 6.4 – Фідер скловарної печі в розрізі (вид зверху)

Фідер скловарної печі включає виробітковий канал 1 фідера, вставку 2 у його дні у вигляді вертикальної труби 3, конусне звуження 4 з зубчастими вирізами, горизонтальні отвори 5 прийому розплаву на виробіток, вертикальні канавки 6, які сполучають горизонтальні отвори з зубчастими вирізами, обичайку 7 трубчастої форми, яка концентрично змонтована на вставці і розташована нижче зубчастих вирізів, камеру 8 розрідження для збільшення зони формування волокон, патрубок 9 для подачі високошвидкісного енергоносія. Працює фідер скловарної печі таким чином. Розплав із виробіткового каналу 1 фідера подається у горизонтальні отвори 5 прийому розплаву на виробіток і по вертикальним канавкам 6 вертикальної труби 3 вставки 2 фідера печі надходить на конусне звуження 4 з зубчастими вирізами, на яких формуються каплі розплаву. Одночасно в обичайку 7 трубчастої форми через патрубок 9 подається високошвидкісний енергоносій для створення у камері 8 розрідження, завдяки якому розжарені гази з виробіткового каналу фідера проходять через вертикальну трубку вставки 2 і обігрівають струмені розплаву у вертикальних канавках. Утворені на зубчастих вирізах каплі розплаву роздуваються високошвидкісним енергоносієм у зоні формування волокон.

При здійсненні корисної моделі може бути одержано значне збільшення зони формування волокон, що дозволить виготовляти довговолокнисті штапельні і неперервні волокна, зменшити їх діаметр, збільшити їх довжину і

нарешті покращити їх якість, подовжити строк роботи вставки фідера, розширити сферу застосування волокон та зменшити енергозатрати на їх виготовлення. Одержання цих видів технічного результату забезпечує удосконалена конструкція фідера скловарної печі шляхом нового конструктивного виконання вставки фідера скловарної печі [298].

#### 6.4 Пристрій для виготовлення мінеральних неперервних волокон із гірських порід

Для зменшення обривності волокон при одночасному збільшенні ефективності гомогенізації розплаву та зменшенні енергозатрат на підтримання необхідної в'язкості розплаву та збільшення продуктивності виготовлення неперервного волокна створено конструктивний пристрій для виготовлення мінеральних неперервних волокон із гірських порід, який приведено на рис.6.5 в розрізі.

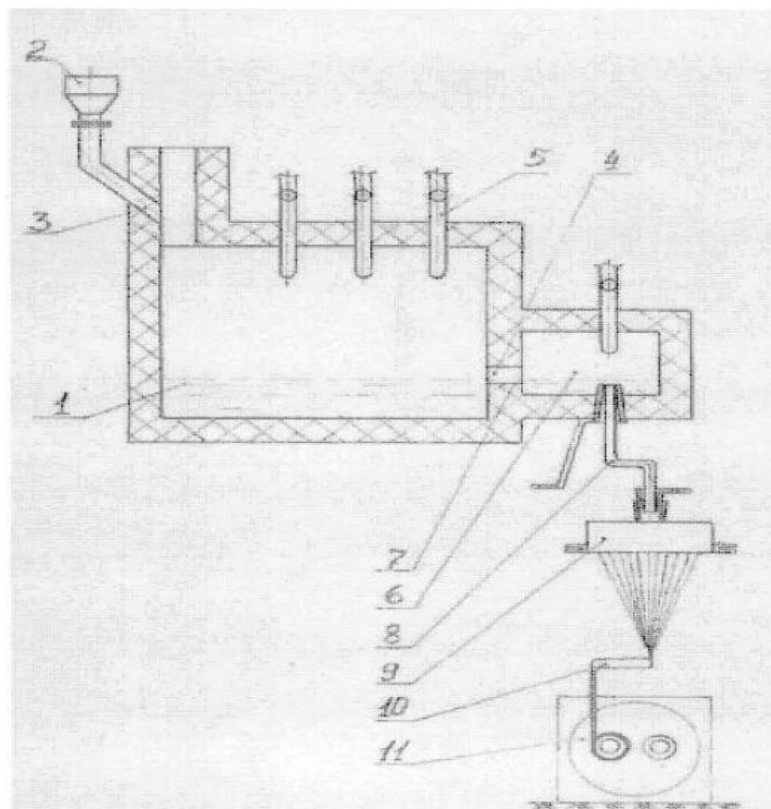


Рисунок 6.5 – Пристрій для виготовлення мінеральних неперервних волокон

Пристрій для виготовлення мінеральних неперервних волокон із гірських порід включає плавильну піч 1, завантажувач сировини 2, отвір завантаження сировини 3, отвір подачі розплаву в фідер 4, пальники 5, фідер печі 6, поріжок 7, струменевий живилиник 8, фільтрний живильник 9, вузол замаслювання 10, пристрій для витягування 11. Працює пристрій виготовлення мінеральних неперервних волокон таким чином. В плавильну піч 1 завантажувачем сировини 2 через отвір завантаження сировини 3 подають сировину. Через пальники 5 подають газ та повітря в плавильну піч та фідер печі 6. В результаті сировина в печі розплавляється і через отвір подачі розплаву 4 подається в фідер печі 6 через поріжок 7, де підтримується температура розплаву пальником, який змонтовано співвісно струменевому живильнику 8, через який розплав передається на фільтрний живильник 9. З допомогою пристрою для витягування 11 через фільтрний живильник формуються неперервні волокна, які проходять через вузол замаслювання 10, обробляються замаслювачем і намотуються на бобіни. Практичне використання запропонованого пристрою дає змогу підвищити продуктивність виготовлення волокон при одночасному зменшенні затрат енергоносія на приготування розплаву за рахунок зменшення тепловіддачі печі, що дає змогу зменшити собівартість виготовлення виробів із розплаву. Підвищення продуктивності пристрою досягається і за рахунок досягнення оптимальної в'язкості розплаву, що дає змогу стабілізації швидкості переміщення розплаву, який подається на виробіток та зменшення обривності волокон при їх виготовленні із розплавів термопластичних матеріалів. Не менш важливим являється і те, що в процесі роботи печі досягається економія використання енергоносія, що також дає зменшення собівартості як виготовлення самих волокон, так і виробів з них [299].

### **6.5 Пристрій виготовлення силікатного розплаву**

З метою розширення сфери використання індукційних плавильних пристроїв та зниження собівартості виробів у вигляді штапельних та

неперервних волокон, які виготовляють із розплавів гірських порід в індукційних печах розроблено пристрій виготовлення силікатного розплаву, який приведено на рис.6.6 в розрізі.

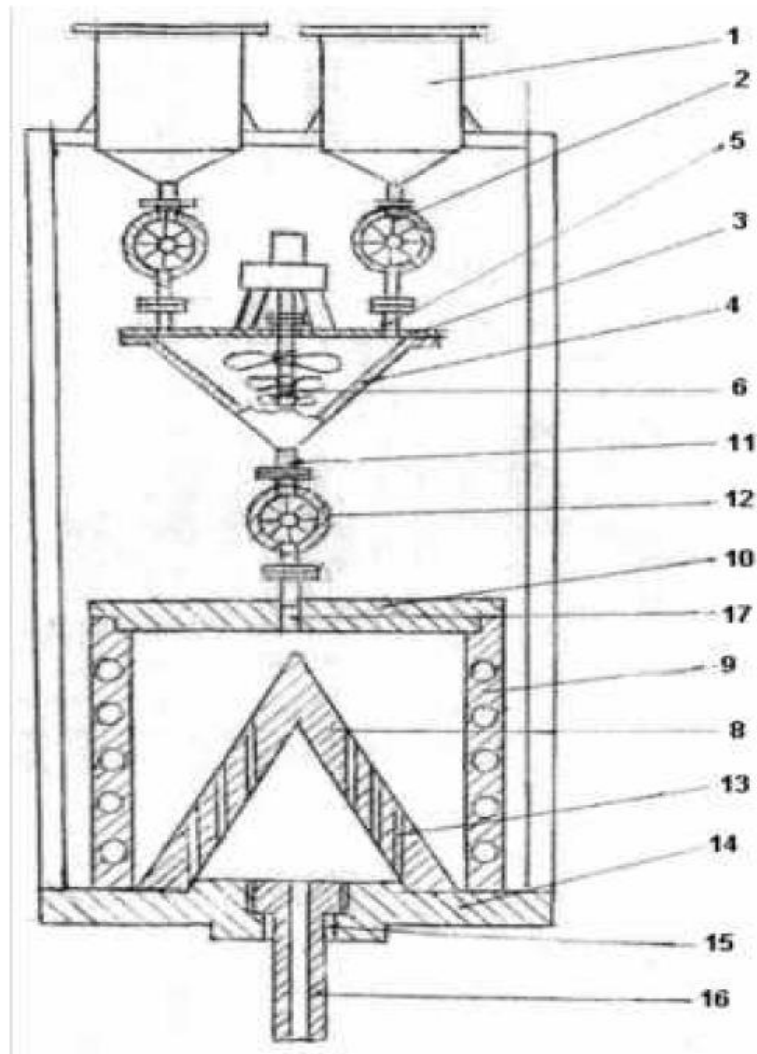


Рисунок 6.6 – Пристрій виготовлення силікатного розплаву в розрізі

Пристрій для виготовлення силікатного розплаву включає бункери прийому сировини 1, дозатори подачі компонентів сировини 2, кришки змішувача сировини 3, змішувач компонентів сировини 4, патрубки 5 прийому сировини, мішалку з приводом 6, патрубок 7 подачі суміші сировини на виробку, тигель теплообмінний 8, індукційну піч 9, кришку індукційної печі 10, патрубок подачі сировини на виробку 11, дозатор подачі суміші сировини 12, дренажні канали тигля 13, дно індукційної печі 14, отвір видачі розплаву на виробку 15, трубку гідростатичного напору розплаву 16, отвір кришки

індукційної печі 17. Працює пристрій виготовлення силікатного розплаву таким чином. В бункер прийому сировини 1 завантажують компоненти сировини одного конкретного хімічного складу. З кожного із бункерів прийому сировини дозаторами подачі компонентів сировини 2 різні компоненти сировини в відповідних пропорціях по патрубкам прийому сировини 5 кришки змішувача 3 подають в змішувач компонентів сировини 4. З допомогою мішалки з приводом 6 компоненти сировини змішуються до рівномірного розподілу їх між собою і по патрубку видачі сировини на виробку 11 з допомогою дозатора видачі суміші сировини 12, через отвір кришки індукційної печі 17 сировинна суміш подається неперервно на поверхню тигля теплообмінного 8, в якому під дією електромагнітних хвиль сировинна суміш нагрівається до оплавлення, а отриманий при цьому розплав по дренажним каналам тигля 13 направляється на дно індукційної печі 14, і через трубку гідростатичного напору розплаву 16 подається на виробку.

Використання пристрою виготовлення силікатного розплаву дає можливість виготовляти вироби із різних хімічних складів сировини без переналадки для цього його структурних складових частин. В результаті досягається можливість на пристрої виготовлення силікатного розплаву виготовляти скловироби із різних за хімічним складом компонентів склорозплаву, що сприяє зменшенню собівартості виготовлюємої продукції та розширенню сфери її застосування [300].

## **6.6 Пристрій для виготовлення штапельного волокна із гірських порід**

Пристрій для виготовлення штапельного волокна із гірських порід також розроблено для розширення сфери використання індукційних плавильних пристроїв та зниження собівартості виробів у вигляді штапельних та неперервних волокон, які виготовляють із розплавів гірських порід в індукційних печах (приведено на рис.6.7 в розрізі).

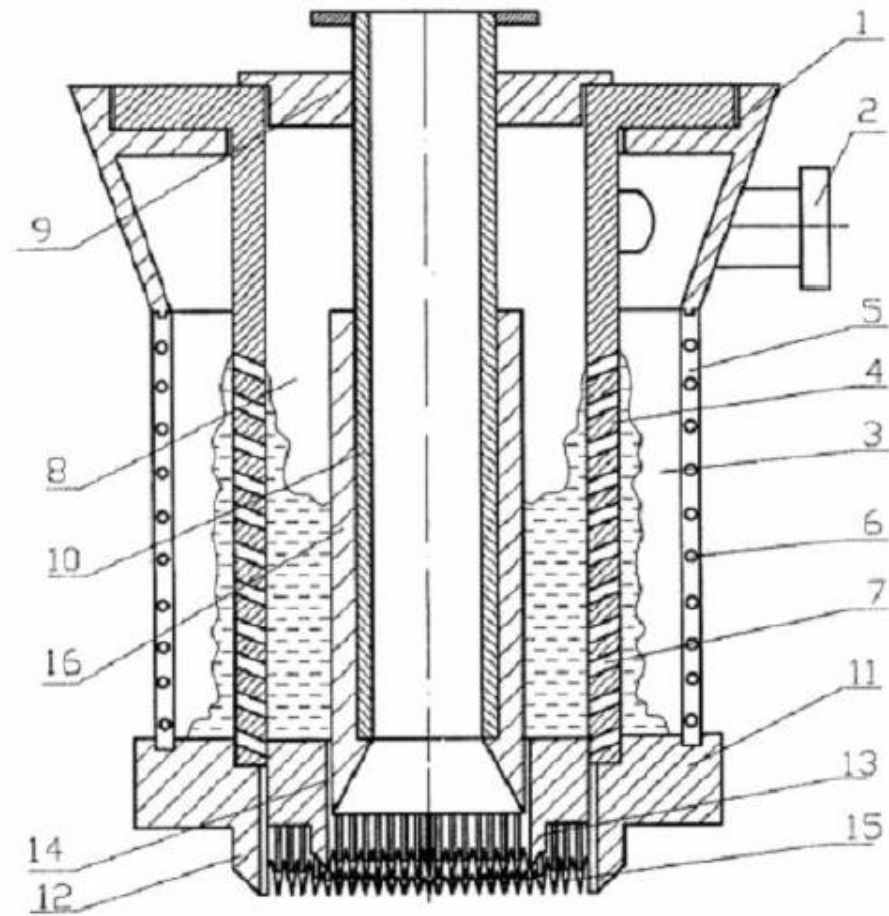


Рисунок 6.7 – Пристрій для виготовлення штапельного волокна із гірських порід в розрізі

Пристрій для виготовлення штапельного волокна із гірських порід включає кришку індукційної печі 1, тангенційний патрубок 2, плавильну ванну 3, тигель теплообмінний 4, корпус індукційної печі 5, індуктор 6, дренажні канали 7, порожнину тигля теплообмінного 8, кришку тигля теплообмінного 9, труби 10, дно 11 індукційної печі, зовнішній кільцевий виступ 12, внутрішній кільцевий виступ 13, отвір дна індукційної печі 14, конусні виступи 15, теплоізоляційний шар 16, вертикальні канавки 17. Працює пристрій для виготовлення штапельного волокна із гірських порід таким чином. По тангенційному патрубку 2 кришки індукційної печі 1 струмені стисненого повітря подають подрібнену до десятків мікрон сировину яка розподіляється рівномірно в плавильній ванні 3. Від індуктора 6 в корпусі індукційної печі 5

електромагнітні хвилі проходять через плавильну ванну і концентруються на зовнішній поверхні тигля теплообмінного 4, внаслідок чого зовнішня поверхня тигля теплообмінного нагрівається до 2000°C. Від нагрітої зовнішньої поверхні тигля теплообмінного тепло передається подрібненій гірській породі, яка оплавляється і стікає по цій поверхні на дно 11 індукційної печі та по дренажним каналам 7 заповнює порожнину тигля теплообмінного 8. Отриманий розплав із гірської породи під дією тиску стовпа розплаву по вертикальним канавкам 17 направляється на конусні виступи 15 зовнішнього кільцевого виступу 12 та внутрішнього кільцевого виступу 13, і стікаючи з них створює струмені розплаву. На сформовані струмені розплаву по трубі 10 в крищі тигля теплообмінного 9 подають газовий енергоносіє, який від контакту з порожниною тигля теплообмінного нагрівається до температури 500-700°C, що в процесі роздуву струменів розплаву створює вигідні умови для зниження діаметру штапельного волокна, яке формується в зоні витягування його із розплаву. Для збільшення терміна використання пристрою для виготовлення штапельного волокна із гірських порід труба зовні в місці контакту її з розплавом гірських порід забезпечена теплоізоляційним шаром 16, що також сприяє зменшенню собівартості виготовлення штапельних волокон із гірських порід.

Таким чином пристрій для виготовлення штапельних волокон із гірських порід дає можливість виготовляти штапельні волокна підвищеної термостійкості. Наприклад, базальтових, мулітових. При цьому їх собівартість значно зменшується за рахунок запропонованій конструкції, яка відрізняється простотою, компактністю і надійністю в роботі та підвищеною продуктивністю. Запропонована конструкція вигідно відрізняється від відомих тим, що вона володіє можливістю використання знизу додаткового дугтьового пристрою, що може дати не тільки збільшення продуктивності виготовлення штапельного волокна, а і підвищення його якості, наприклад, збільшення довжини волокон та зменшення їх діаметру при незначному збільшенні використовуваного енергоносія [301].



## 6.7 Спосіб виготовлення штапельних волокон із гірських порід

Для зниження собівартості виготовлення штапельного волокна запропоновано спосіб виготовлення штапельних волокон із гірських порід, який включає приготування сировини, виготовлення із сировини проміжного продукту, оплавлення подрібненого продукту, роздув отриманої плівки розплаву із формуванням з нього штапельного волокна, який відрізняється тим, що приготування проміжного продукту проводять подрібненням сировини до мікронних розмірів, а із подрібненої сировини формують струмінь вільно падаючих часток, які оплавляють в процесі їх падіння, при цьому отримані краплі розплаву роздувають дією на них високошвидкісного енергоносія в зоні їх оплавлення, швидкість якого на три порядки перевищує швидкість вільного падіння крапель розплаву, а температуру в зоні формування штапельного волокна поступово зменшують від перевищення температури плавлення гірських порід в 1,3-1,5 разів до поступового її зниження до температури навколишнього середовища.

Реалізують спосіб, представлений на рис. 6.8 таким чином. У вузол 1 подрібнення сировини завантажують гірську породу. Завантажена порода обробляється подрібненням її до мікронних розмірів.

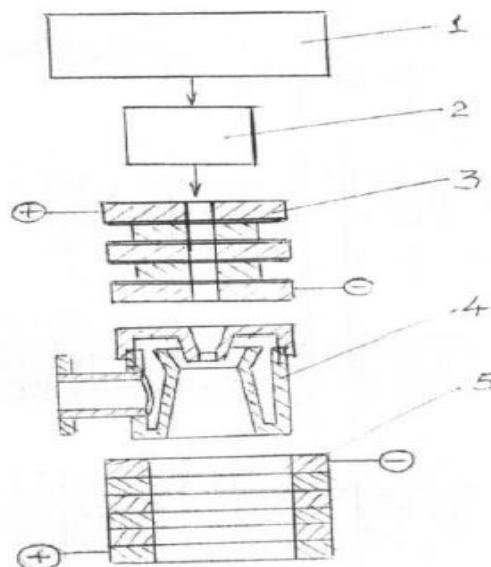


Рисунок 6.8 – Схема обладнання для виготовлення штапельних волокон

Отриману подрібнену сировину в неперервному режимі подають на вузол 2 формування струменю з падаючих часток, які проходять через калібруючий отвір, з якого виходить створюючи струмінь вільно падаючих подрібнених до мікронних розмірів часток сировини. Такий струмінь сировини пропускають через вузол 3 оплавлення часток сировини. Оскільки в цьому вузлі підтримується температура в 1,5-1,8 разів вища за температуру плавлення сировини, то подрібнені частки перетворюються в лічені доли секунд в краплі розплаву, які зливаються в більші частки за масою, створюючи при цьому рихлий струмінь з крапель розплаву. Цей струмінь проходячи в режимі вільного падіння через вузол 4 роздуву струменю розплаву в штапельні волокна відриває від струменю розплаву його частки, внаслідок чого створюються штапельні волокна. Такі штапельні волокна попадають у вузол 5 осадження штапельного волокна, яке ще не встигло повністю охолотитись. А оскільки в цьому вузлі підтримується температура волокнуутворення, то волокна продовжують витягуватися зменшуючись в діаметрі та збільшуючись за довжиною. Тому якість отриманих при цьому штапельних волокон підвищується не тільки за рахунок зменшення їх діаметра та збільшення довжини, а й зменшується кількість зовнішніх тріщин, оскільки температура у вузлі осадження поступово зменшується, що дає зменшення градієнту температури при охолодженні сформованих волокон. Зменшення кількості зовнішніх тріщин на волокнах дає змогу збільшення їх міцності без додаткової обробки. Зменшення діаметру волокна підвищує їх гнучкість, що покращує якість отриманих штапельних волокон. Збільшення довжини окремих штапельних волокон сприяє підвищенню якості виготовляємих з них виробів за рахунок їх переплетіння між собою. Оскільки запропонований спосіб виготовлення штапельного волокна не потребує оплавлення традиційним методом - в печах, коефіцієнт корисної дії яких низький, а оплавлення проводять згідно з цим способом дією електроструму у вигляді використання ефекту дії мікроелектричних дуг, коефіцієнт корисної дії яких на порядок вище, то енерговитрати на виготовлення штапельних волокон із гірських тугоплавких

порід на порядок нижчий, ніж при використанні печей з газовим обігрівом. Це також сприяє суттєвому зменшенню собівартості виготовлення штапельних волокон [302].

### **6.8 Дослідно-промислова апробація та впровадження результатів досліджень**

Впроваджено у виробництво радіаційно-захисний волокнистий наповнювач, що включає  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  та додатково містить  $\text{B}_2\text{O}_3$  в кількості від 3 до 12 мас. %, при цьому оксид бору додається у вигляді оксиду бору / або борного ангідриду / або борної кислоти / або колеманіту, а зазначені компоненти включені до складу в наступному співвідношенні, мас. %:  $\text{SiO}_2$  47,97-58,9;  $\text{TiO}_2$  1,1-1,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  16,0-16,2;  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$  10,2-10,6;  $\text{MgO}$  5,4-5,52;  $\text{CaO}$  5,2-6,3;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,11-0,12;  $\text{K}_2\text{O}$  0,08-0,09;  $\text{B}_2\text{O}_3$  3-12.

Як спосіб отримання радіаційно-захисного волокнистого наповнювача можна застосовувати будь-який відомий з рівня техніки спосіб отримання неперервних базальтових волокон, наприклад, плавлення сировини в плавильній печі, витягування розплаву з отриманням неперервних волокон, намотування і подальша належна переробка.

Технічне рішення не обмежене особливо представленими варіантами його здійснення, можливі різні комбінації окремих варіантів підбору сировини в поєднанні одне з одним, представлених і описаних варіантів здійснення, які охоплюються обсягом захисту [292-293].

Зазвичай для отримання розплаву гірська порода завантажується в пічний простір у вигляді щебню з розміром фракції (5-12) мм. При цьому розмір часток типових кисневмісних сполук бору знаходиться в діапазоні від 0,3 мм до декількох міліметрів. При такій різниці фракційного складу вихідних компонентів завантаження в піч і отримання гомогенного складу розплаву скрутні.

Також відомо, що специфічність варки борсилікатних стекол пов'язана з летючістю оксиду бору, в результаті якої виникають важковраховані і непостійні за величиною втрати  $B_2O_3$ .

Для здійснення корисної моделі по одному варіанту гірську породу призводять до сипучої форми і спільно з кисневмісними сполуками бору пресують у брикети необхідної форми і розміру, використовуючи традиційні методи та обладнання для брикетування.

За іншим варіантом здійснення корисної моделі пресують брикети потрібної форми і розміру тільки із кисневмісних сполук бору, використовуючи традиційні методи та обладнання для брикетування. При цьому брикети можуть містити зв'язуюче (переважно глинисте або полівінілацетатну емульсію) [294].

На Чернівецькому заводі теплоізоляційних матеріалів вперше в світовій практиці в промислових умовах отримані зразки неперервних волокон із гірських порід типу базальтів, модифіковані  $B_2O_3$  (Акт впровадження від 21 грудня 2018 р. (Додаток 2)).

На рис. 6.9-6.12 представлено технологічне обладнання для отримання неперервних волокон із розплавів гірських порід.



Рисунок 6.9 – Скловарна промислова піч для отримання розплавів із гірських порід

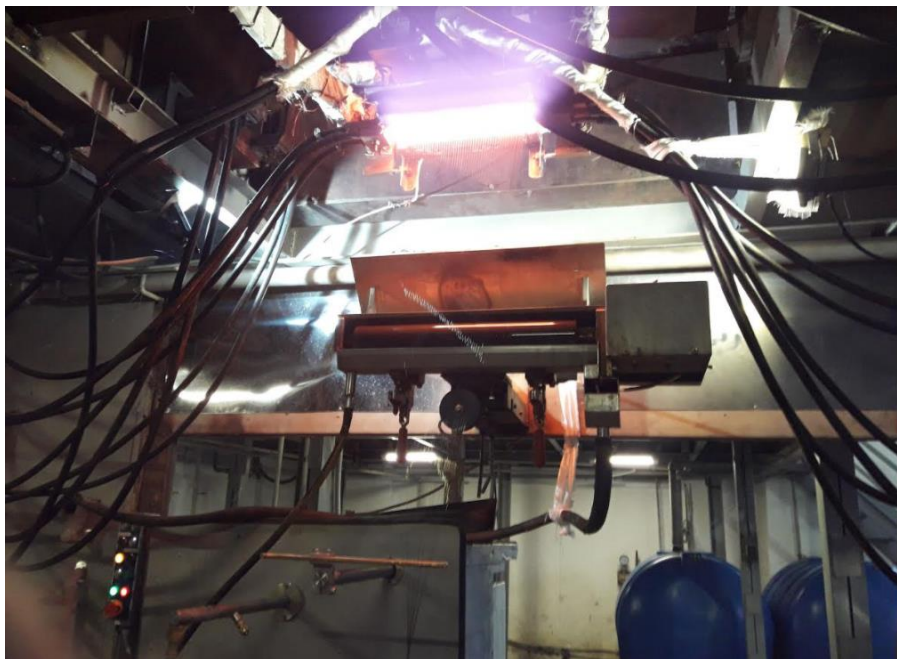


Рисунок 6.10 – Витягування елементарних волокон через фільтрний живильник



Рисунок 6.11 – Програмне забезпечення намотуючого пристрою



Рисунок 6.12 – Процес отримання неперервних волокон модифікованих  $B_2O_3$

В таблиці 6.1 наведено технічні характеристики отриманих неперервних волокон модифікованих  $B_2O_3$ .

Таблиця 6.1 – Технічні характеристики неперервних волокон модифікованих  $B_2O_3$ .

Склад шихти №1	Базальт 94 % (мас.) + $B_2O_3$ 6 % (мас.)
Склад шихти №2	Базальт 88 % (мас.) + $B_2O_3$ 12 % (мас.)
Діаметр елементарного волокна	13-16 мкм
Замаслювач	Силановий
Міцність на розрив елементарного волокна, не менше, МПа	1650
Довжина фібри	12 мкм
Хімічна стійкість, %, не менше:	
$H_2O$	98
2N HCl	60
2N NaOH	75
Кількість складу №1	40 кг
Кількість складу №2	10 кг

## 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 стекел 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 стекел 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 стекел, 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 волокноутворення. Останній фактор ускладнює процес волокноутворення 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  $\text{ZrO}_2$  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  $V_2O_5$ , показало, що  $V_2O_5$  гомогенно розподіляється в модифікованому волокні, а його кількість практично відповідає розрахованій –5,9 % (мас.) при введенні 6 % (мас.)  $V_2O_5$  і 11,23 % (мас.) при введенні 12 % (мас.)  $V_2O_5$ .

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÷30 кг/м<sup>3</sup> 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.%  $V_2O_5$ , а для малої товщини бетонів – фібру з 12 мас.%  $V_2O_5$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Махова М.Ф Горные породы Украинской ССР – сырье для производства волокон / М. Ф.Махова, Е. С. Мищенко, А. К. Волынский, А. К. Джигирис // Базальтоволокнистые композиционные материалы и композиции /// Сборник научных трудов.- К.: Наукова думка, 1980.- С.3-36.
- 2 Трефилов В.И., Махова М.Ф., Джигирис Д.Д. и др. Минерально-сырьевая база горных пород Украины для производства волокон / В. И.Трефилов, М. Ф. Махова, Д. Д. Джигирис, Д. Д. и др...- М: ВНИИЭПСМ, 1992.- 88 с.
- 3 Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д. Д. Джигирис, М. Ф. Махова.. М: Теплоэнергетик, 2002.- 411 с.
- 4 Морозов Н.Н. Материалы на основе базальтов Европейского Севера России / Н. Н. Морозов, В. С. Бакунов, Е. Н. Морозов // Стекло и керамика. - 2001.- №3.- С.24-28.
- 5 Кузьмина О. В. Использование горных пород для производства минерального сырья / О. В. Кузьмина, Е. В. Сивухин, В. И. Верещагин – М: ЦЭИ, 2005. – (Сборник докладов У Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технологии производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья). – С. 29–31.
- 6 Кутолин В.А. Методы оценки пригодности магматических пород для производства минеральной ваты из однокомпонентной шихты на оборудовании разного типа / В.А.Кутолин, В.А. Широких // Сборник докладов III Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья. – М: ЦЭИ «Химмаш», 2003.- С.3-5.
- 7 Бочарова И.Н. Горные породы как однокомпонентное сырьё для производства базальтовых волокон / Бочарова И.Н., Горбачев Г.Ф., Грицак А.С., Мироненко Н.П. // Горные породы как однокомпонентное

- сырье для производства базальтовых волокон / Сб.докладов Международного научно-технического семинара «Новые материалы и инструменты».- Киев, 2005.- С.3-8.
- 8 Гигинейшвили Д. Начало новой эры применения базальтового камня / Д. Гигинейшвили, В. Савенко // Винахідник і раціоналізатор. – 2019, № 1.- С.14-19.
  - 9 Lonroth, N. Influence of chemical composition on the physical properties of basaltic glasses. N. Lonroth, Y. Yue Glass technology European journal of glass science and technology.- Part A, 2009.- 50 №3.- pp.165-173.
  - 10 Заварицкий А.М. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород / А.М. Заварицкий, В.С. Соболев. -М: -Госгеолтехиздат, 1961.- 384 с.
  - 11 Корновский Н.В. Основы геологии / Н.В. Корновский, А.Ф. Якушева.- М.:Высш.шк.,1991.-416 с. (С.24-62)
  - 12 Миловский А.В. Минералогия и петрография / А.В. Миловский. –М.-«Недра».-1973.-368 с.
  - 13 Громков Б.К. Горные породы для производства базальтовых волокон / Б.К. Громков [и др.] // Базальтоволокнистые материалы. – М.: Информконверсия, 2001. – С. 54–64
  - 14 Шульц М.М. Силикаты в природе и практике человека / М.М.Шульц // Соровский образовательный журнал.-№8.-1997.- С.45-51
  - 15 Барзаковский В.П., Добротин Р.Б. Труды Д.И.Менделеева в области химии силикатов и стеклообразного состояния / В.П. Барзаковский, Р.Б. Добротин.-М.;Л.:Изд-во АН СССР, 1960.-217 с
  - 16 Смолеговский А.М. Развитие представлений о структуре силикатов / А.М. Смолеговский.-М.:Наука.-1979.-231 с
  - 17 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.bavoma.com>.
  - 18 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.
- 19 Асланова М.С. Стекланные волокна / М.С. Асланова, Ю.И. Колесов, В.Е. Хазанов, М.Д. Ходаковский, В.Е. Шейко. М.: Химия.- 1979.- 256 с.
- 20 Kumar S. Glass Composition for Spinning Fiber / S. Kumar // J. of Non-Crystal. Solids. -1986.-P.80.
- 21 Колесов Ю.И. Типы и составы стекол для производства непрерывного стеклнного волокна / Ю.И. Колесов, М.Ю. Кудрявцев, Н.Ю. Михайленко // Стекло и керамика. 2001. № 6. С. 5-10.
- 22 Черняк М.Г. Непрерывное стеклнное волокно. Основы технологии и свойства / М.Г. Черняк. М.: Химия. 1965. -320 с.
- 23 Лазоряк Б.И. Стекланные волокна / Б.И. Лазоряк, С.И. Гутников, А.Н. Селезнев. – М.: МГУ, 2010. – 53с.
- 24 Кудинова И. В. Структура расплава из базальтовых горных пород / И.В. Кудинова, Г.М. Додис // Вестник КГНУ, Бишкек, 1998.- часть 3.- С. 1-17.
- 25 Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. Пер. с англ. Е.Ф.Медведева.-М.:Мир.-2006.- 288 с.
- 26 Гречанюк В.Г. Фізична хімія і хімія силікатів / В.Г. Гречанюк.- К.:Кондор.-2006.-С.384-419.
- 27 Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы / В.Н. Анфилогов, В.Н. Быков, А.А. Осипов.-Наука.-2005.- 357 с.
- 28 Эйтель В. Физическая химия силикатов / В. Эйтель.-М.-1962 1065 с. С.90-167
- 29 Mysen B. Structure and Properties of Silicate Melts / B. Mysen. Amsterdam:Elsevier.-1988.- 368 p.
- 30 Гольдшмидт М.Г. Томск: Изд-во Томского политехнического университета / М.Г. Гольдшмидт.-2009.- С. 250-288.
- 31 Дембовский С.А. Стеклообразование / С. А. Дембовский, Е. А. Чечеткина; отв. ред.: И. В. Тананаев . – М. : Наука, 1990 . – 278 с.

- 32 Бемент А. Механизмы разрушения и радиационные эффекты / А. Бемент, Р. Хогленд, Ф. Сътат // Разрушение.- М.: Мир.-1976.-т.3.- С.579-634.
- 33 Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы, пер. с англ. / Г. Роусон -М.- 1970.- 312 с
- 34 Бартенев Г. М. Релаксационные процессы в стеклообразных системах / Г. М. Бартенев, Д. С. Сандитов. - Новосибирск: Наука.- 1986.- 228 с.
- 35 Релаксационные процессы структурного стеклования. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.mexanik.ru/0763/ogl.htm>
- 36 Макмиллан П.У. Стеклокерамика / П.У.Макмиллан.- Мир.- М.- 1967.- 267с.
- 37 Аппен А. А. Химия стекла / А.А. Аппен. - Л.: Химия.- 1974. - 352 с.
- 38 Дубовый В.К. Стекланные волокна. Свойства и применение. / В.К. Дубовый – СПб: Нестор, 2003.- 130 с.
- 39 Конкин А. А., Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А.А. Конкин.- М. -1974.- 376 с.
- 40 Кац С. М., Высокотемпературные теплоизоляционные материалы. Справочник / С.М. Кац.- М. -1981.- 274 с.
- 41 Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Микевски., пер. с англ., К. Е. Перепелкин.- М.- 1981. -736 с.
- 42 Физика и химия стекла, 1992.- № 4.- 114 с.
- 43 Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол / М.М. Шульц, О.В. Мазурин.- Л.: Химия.- 1974.- 197 с.
- 44 Александров, Е. М. Физико-химические основы материаловедения тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие / Е. М. Александров. - Иваново : Иванов. хим.-технол. ин-т, 1991. - 134 с.
- 45 Loewensien K.L. The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres / K. L. Lowenstein, Elsevier, Amsterdam, 1973.- P. 280.
- 46 Составы и свойства стекол для производства стеклянного волокна /

- ВНИИСПВ, 1963.
- 47 Imlach J. Trans. Brit / J. Imlach, F.P. Glasser // Cer.Soc., 1968, v. 68, № 12, P. 581-609.
- 48 De Vries R. C., Roy R., Jsborn E.F. J. Am. Cer. Soc., 1955, v. 38, № 5, P. 158-171.
- 49 Дуброво С.К. Стеклообразные силикаты лития / С.К. Дуброво.- М.-Л., Наука, 1964.- С.74 -75.
- 50 Исследования в области технологии стекла для производства стекловолоконистых материалов. М., 1988. - 59 с.
- 51 Асланова М.С. Стекланные волокна / М.С. Асланова .-М.: Химия, 1979.- 256 с.
- 52 Kumar S. Glass Composition for Spinning Fiber/ S. Kumar // J. of Non-Crystal. Solids. -1986.- P.80.
- 53 Колесов Ю.И. Типы и составы стекол для производства непрерывного стеклянного волокна / Ю.И. Колесов, М.Ю. Кудрявцев, Н.Ю. Михайленко // Стекло и керамика. 2001. № 6. С. 5-10.
- 54 Khazanov V.E. Fibre Science and Technology / V.E. Khazanov, Yu. I. Kolesov, N.N. Trofimov // Soviet Advanced Composites Technology.- L.-N.Y.- Tok.: Chapman & Hall, 1995.- p. 433
- 55 Структура, состав, свойства и формирование стеклянных волокон / под ред. М.С.Аслановой. М.: ВНИИСПВ, 1968. - 250с.
- 56 Пащенко А. А. Армирование цементного камня минеральным волокном / А.А. Пащенко, В.П. Сербин - К: УкрНИИНТИ, 1970, 45с.
- 57 Пащенко А.А., Сербин В.П., Паславская А.П. Армирование вяжущих веществ минеральными волокнами / А.А. Пащенко, В.П. Сербин, А.П. Паславская.- М.: Стройиздат.- 1988.- 197 с.
- 58 Минько Н.М. Стекловолокно для армирования цементных изделий (обзор) / Н.М. Минько, И.И. Морозова, Т.Л. Павленко // Стекло и керамика. – 1998. - №7.- С. 3-7.

- 59 Вадбольский С.Л. Синтез и исследование устойчивого в цементном камне стекловолокна с низким содержанием  $ZrO_2$ : Автореф. дис. канд. техн. наук.- М., 1982.- 16 с.
- 60 Бирюкович К.Л. Стеклоцемент конструктивный материал, армированный ненапряженным стеклянным волокном / К.Л. Бирюкович, Ю.Л. Бирюкович // Строительные материалы,- 1961,- № 11,- С. 18-20.
- 61 Асланова М.С., Школьников А.Я. В сб.: Стеклянные волокна и стеклопластики / М.- 1970.- 179 с.
- 62 Павлушкин Н.М. Щелочеустойчивые стекловолокна для армирования цементного камня / Н.М. Павлушкин, В.А. Горшков // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева.- М.- 1983.- Вып. 128.- С. 27-33.
- 63 Hempel R. Vertesserung der Eigenschaften mineralisch getundener Banelemente durch textile Bewehrungen aus alkalitestandigen Glasfilamentgarnen. // R. Hempel, H. Schom, H. Zchile, R. Arnold, H. Fuchs Ibausil: 14 Inter. Baustofftagung; Weimar, 20-23. Sept. 2000. Bd 1. Weimar / Vanhaus - Univ. Weimar. 2000.- С.20-23.
- 64 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.
- 65 **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.
- 66 **Дідук І.І.** Стекла та волокна на основі гірських порід / **І.І. Дідук**, Ю.М.

- Чувашов, О.М. Ященко, Н.И. Кошеленко // Будівельні матеріали та вироб.- 2018, № 3-4.- С.54-56.
- 67 **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.- P.19.
- 68 Симонова Л. Г. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 1. Физико-химические свойства кремнеземных стекловолокнистых носителей / Л. Г. Симонова, В. В. Барелко, О. Б. Лапина, Е. А. Паукштис, В. В. Терский, В. И. Зайковский, Б.С. Бальжнимаев // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 762–772.
- 69 Симонова Л. Г. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 2. Физико-химические свойства алюмоборосиликатных стекловолокнистых носителей / Л. Г. Симонова, В. В. Барелко, О. Б. Лапина, Е. А. Паукштис, В. В. Терский, В. И. Зайковский, Б.С. Бальжнимаев // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – № 6. – Р. 907–916.
- 70 Lipatov Y. V. High alkali-resistant basalt fiber for reinforcing concrete / Y. V. Lipatov, S. I. Gutnikov, M. S. Manylov, E. S. Zhukovskaya, V. I. Lazoryak // Materials & Design. – 2015. – V. 73. – P. 60–66.
- 71 Бабков В.В. О некоторых закономерностях связи структуры и прочности бетона / В.В. Бабков, Р.Н. Бурангулов, А.А. Ананенко // Изв. вузов. Строительство и архитектура, 1983, № 2, С. 16-20.
- 72 Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики / Н.Н. Круглицкий. – К.: Вища школа, 1975. – 267 с.
- 73 Тейлор Х. Химия цемента / Х. Тейлор // М.: Мир. - 1996. – 560 с.
- 74 Sinica M. Impact of complex additive consisting of continuous basalt fibres and SiO<sub>2</sub> microdust on strength and heat resistance properties of autoclaved aerated concrete / M. Sinica, G. A. Sezeman, D. Mikulskis, M. Kligys, V. Česnauskas // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 50. – P. 718–726.



- 75 Патент 53-74196 Япония. Обработка неорганических волокон. / Мацудзаки Ясухиро. - Оpubл 01. 07. 78.
- 76 Патент КЛ 22/3/Д 14/С 04 В 31/04 № 54-70989 Япония.- Заявл.. 1.11.77, № 52-137496, Оpubл. 6.06.79.
- 77 Патент КЛ 48 ДО/СОЗ С 25/02 № 54-103096 Япония.- Заявл. 15.02.77, № 52-17591, Оpubл. 7.09.78.
- 78 Патент КЛ 156/629 /С 25/06, В 32 В 13/02/ № 4105492 США.- Заявл. 29.08.77, № 828377, Оpubл. 8.08.78.
- 79 Lapina O.B. Multinuclear NMR study of silica fiberglass modified with zirconia / O.B. Lapina, D. Khabibulin, V.V. Terskikh // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2011. – V. 39. – № 3–4. – P. 47–57.
- 80 Jung T.H. Alkali resistance enhancement of basalt fibers by hydrated zirconia films formed by the sol-gel process / T.H. Jung, R.V. Subramanian // Journal of Materials Research – 1994. – V. 9. – № 4. – P. 1006–1013.
- 81 Рыбин В.А. Щелочестойкие покрытия для базальтовых волокон / В.А. Рыбин, А.В. Уткин, Н.И.Бакланова // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2013.- т.49.- №6.- С.689-692.
- 82 Орлов Д.Л. Цементостойкое стекловолокно как армирующий компонент в КМ на основе п/ц / Д.Л. Орлов, С.Г. Данилова // Всерос. совещ. «Наука и технол. силикат. матер. в соврем. условиях рыночной экономики».- Москва, 6-9 июня, 1995; Тез докл. - М., 1995. - С.201-202.
- 83 Majumdar A I. Fibre reinforced cement - thin sheets / A I. Majumdar // 9th International congress on the chemistry of cement - India, New Delhi, 1992 - IV - С. 737-774.
- 84 “Сem-fil” Wins the Fiber Rake // Int. Const. – 1971.- V.10.- № 8.
- 85 Hiram Ball 35 year review of the GRC Technology / Ball Hiram // Equipment and Markets // Ball Consulting Ltd, USA, 2011, GRS Istanbul .-P.36
- 86 A. Narender Reddy, A. Narender Reddy N Siva Rani K Naveen V Durga Bhavani Properties of cement mortar by mixing fibres stealth, CEM-FIL /

- 2014 [электронный ресурс] точка доступа:  
[https://www.researchgate.net/publication/339130558\\_PROPERTIES\\_OF\\_CEMENT\\_MORTAR\\_BY\\_MIXING\\_FIBRES\\_STEALTHe3\\_CEM-FIL](https://www.researchgate.net/publication/339130558_PROPERTIES_OF_CEMENT_MORTAR_BY_MIXING_FIBRES_STEALTHe3_CEM-FIL)
- 87 Litherland K. L. "Test methods for evaluating the long-term behaviour of grc." / K. L. Litherland // PCI Symposium on Durability of Glass Reinforced Concrete, Chicago, USA, 1985.- P. 210-221.
- 88 Bin Wei. Tensile behavior contrast of basalt and glass after chemical treatment / Wei Bin, Cao Hailin, Song Shenhua // Materials and Design.-31.-2010.- P.4244-4250
- 89 Jongsung Sim, Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures / Jongsung Sim, Cheolwoo Park, Do Young Moon // Composites. – Part B 36.- 2005. – С. 504–512.
- 90 Naman Jain. Review on effect of chemical, thermal, additive treatment on mechanical properties of basalt fiber and their composites / Jain Naman, Singh Vinay Kumar and Chauhan Sakshi // J Mech Behav Mater 2017; 26(5–6): 205–211
- 91 Колесов Ю.И. Типы и составы стекол для производства непрерывного стеклянного волокна / Ю.И. Колесов, М.Ю. Кудрявцев, Н.Ю. Михайленко // Тр. НПО «Стеклопластик», РХТУ им. Д.И. Менделеева.- 2001.- №6.- 5-10
- 92 Минько Н.И. Стекловолокно для армирования цементных изделий / Н.И. Минько, И.И. Морозова, Т.И. Павленко // Стекло и керамика.- 1998.- №7.-С.3-7.
- 93 Исследование химически устойчивых стекол, волокон и материалов на их основе: Сб. науч. тр. /Ин-т стекла. - М.: Стройиздат.- 1985. - 200 с.
- 94 Павлушкин Н.М. Влияние состава стекол в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  на их химическую устойчивость и микротвердость / Н.М. Павлушкин, В.А. Горшков, А.Ю. Орлов // Тр. ин-та / МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1980.- №116.

- 95 Горшков В.А. Щелочеустойчивые стекла для получения для получения стекловолокна в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  : Автореф. дис. канд. техн. Наук. – М., 1989.
- 96 Нежиков В.А. Щелочная коррозия стеклянного волокна в среде твердеющего цементного вяжущего: Автореф. дис. канд. техн. Наук. - М.- 1982.
- 97 Джигирис Д.Д. Базальтовое непрерывное волокно / Д.Д. Джигирис, М.Ф.Махова, В.Д.Горобинская и др. // Стекло и керамика. 1983. - №9. - С.14-16.
- 98 Чувашов Ю.Н. Цирконийсодержащие волокна на основе горных пород базальтоподобного состава / Ю.Н. Чувашов, Г.Ф. Горбачев, О.М. Яценко, Е.И. Зубко, Ю.Е. Зубко, А.А. Фомичев, С.Д. Черюканов, Н.А. Скорик // Бийск: БТИ АлтГТУ, 2012.– С. 14–17.
- 99 Липатов Я. В. Влияние  $\text{ZrO}_2$  на щелочестойкость и механические свойства базальтовых волокон / Я. В. Липатов, С. И. Гутников, М. С. Манылов, Б. И. Лазорьяк // Неорганические материалы. - 2012.- том 48.- № 7.- С. 858-864
- 100 Горошенко А. Я. Химия титана / А.Я. Горошенко // Киев: Наук. думка. – 1970. – 414 с.
- 101 Sobczyk-Guzenda A. Morphology, photocleaning and water wetting properties of cotton fabrics, modified with titanium dioxide coatings synthesized with plasma enhanced chemical vapor deposition technique / A. Sobczyk-Guzenda, H. Szymanowski, W. Jakubowski, A. Błasińska, J. Kowalski, M. Gazicki-Lipman // Surface and Coatings Technology – 2013. – V. 217. – P. 51–57.
- 102 Mejía M.I. Photocatalytic evaluation of  $\text{TiO}_2$  nylon systems prepared at different impregnation times / M.I. Mejía, J.M. Marín, G. Restrepo, C. Pulgarín, J. Kiwi // Catalysis Today. – 2011. – V. 161. – № 1. – P. 15–22.
- 103 Zhang H. Fabrication of photocatalytic  $\text{TiO}_2$  nanoparticle film on PET fabric by hydrothermal method / H. Zhang, H. Zhu, R. Sun // Textile Research Journal. – 2012. – V. 82. – № 8. – P. 747–754.

- 104 Blanco E. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> sol-gel thin films: Optical and morphological characterization / E. Blanco, J. M. González-Leal, M. Ramírez-del Solar // Solar Energy. – 2015. – V. 122. – P. 11–23.
- 105 Bozzi A. Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO<sub>2</sub>-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature / A. Bozzi, T. Yuranova, J. Kiwi // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2005. – V. 172. – № 1. – P. 27–34.
- 106 Chen L. Controlled synthesis of hierarchical TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass fibres and their photocatalytic performance / L. Chen, S. Yang, E. Mäder, P. C. Ma // Dalton Trans. – 2014. – V. 43. – № 33. – P. 12743–12753.
- 107 Fujishima A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena / A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk // Surface Science Reports. – 2008. – V. 63. – № 12. – P. 515–582.
- 108 Lin C. H. Novel TiO<sub>2</sub> thin films/glass fiber photocatalytic reactors in the removal of bioaerosols / C. H. Lin, J. W. Lee, C. Y. Chang, Y. J. Chang, Y. C. Lee, M. Y. Hwa // Surface and Coatings Technology. – 2010. – V. 205. – P. S341–S344.
- 109 Liuxue Z. Photocatalytic activity of anatase thin films coated cotton fibers prepared via a microwave assisted liquid phase deposition process / Z. Liuxue, W. Xiulian, L. Peng, S. Zhixing // Surface and Coatings Technology. – 2007. – V. 201. – № 18. – P. 7607–7614.
- 110 Yu H. Photocatalytic activity of dispersed TiO<sub>2</sub> particles deposited on glass fibers / H. Yu, S. C. Lee, J. Yu, C. H. Ao // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – V. 246. – № 1-2. – P. 206–211.
- 111 Полинг Л. Общая химия/ Л. Полинг // Пер. с англ. М., Мир, 1974. - С. 170.
- 112 Беляев И.Н. Физико-химические свойства титанов щелочных металлов и некоторых двухвалентных металлов. Автореф.докт.дис. -М.- 1957.
- 113 Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г. Роусон // Пер. с англ. М., Мир.- 1970. – 211 с.

- 114 Филиппович В.Н. Сб. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах / В.Н. Филиппович // М.-Л., Наука, 1965.- 258с.
- 115 Явления ликвации в стеклах / Под ред. М.М. Шульца. Авторы: Н.С. Андреев, О.В. Мазурин, Е.А. Порай-Кошиц, Г.П. Роскова, В.Н. Филиппович Л. Наука. 1974. - 220 с.
- 116 Baynton P.L. Proceedings 1V Intern Congr. On Glass / P.L. Baynton, N. Rawson, J.E Stanworth // Paris, 1966, p. 52 – 61; Ceram. Abstr.,1969.- P.197.
- 117 Rao Bh. V.J. / J. Am. Cer. Soc.- 1969.- v.47.- P.455 – 463.
- 118 Козлова Л.Н. „Стекло” / Л.Н. Козлова, Б.В. Тарасов, К.Н. Чепижный // Труды ГИС, 1968.- № 3.- С. 6-11.
- 119 Павлова Г.А. Изв. АН СССР / Г.А. Павлова, А.И. Аматыни // Сер. неорг. материалы, 1975, т. 11, №9.- С.1686-1689.
- 120 Галахов Ф.Я. В сб.: Ликвационные явления в стеклах / Ф.Я. Галахов, Б.Г. Варшал Л., Наука.- 1969.- С. 6-10.
- 121 Шульц П. Физика и химия стекла / П. Шульц.- 1975, т.1, №6, С.551-558.
- 122 Плутанов Н.Ф. Труды МХТИ / Н.Ф. Плутанов, Н.М. Павлушкин, Р.Я. Ходаковская // в.92.-1970.- С.53-56.
- 123 Kim K.H. , Hummel F.A. Am. Cer. Soc., 1959, v. 42, №6, P. 286-291.
- 124 Миронова М.Л. Канд. Дисс. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1957.
- 125 Gamilton E.N. , Gleek G. W. J. Res. Nat. Bur. Stand, 1958, v.61, 7, P. 231-237.
- 126 Strimple J.H. , Giess E.A. J. Am. Cer. Soc., 1958, v.41, P.89-94.
- 127 Bayer G. e.a. Glastech. Ber., 1966, v. 39, № 5, P. 242-261.
- 128 Imlach J., Glasser F.P., Trans. Brit. Cer.Soc., 1968, v. 68, № 12.- P. 581-609.
- 129 Бобкова Н.М., Городецкая О.Г. В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Вып.2, Минск, Вышэйшая школа, 1974.- С.95-99.
- 130 Ходарковская Р.Я. Химия титаносодержащих стекол и ситаллов / Р.Я. Ходарковская.- М. Химия. 1978.- С. 38-41.

- 131 Бобкова Н.М. В сб.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе / Н.М. Бобкова, В.И. Русак и др. // М., ВНИИЭСМ, 1971.- С. 201-203.
- 132 Евстропьев В.Е. ОМП / Евстропьев В.Е., Зорин А.П.- 1967.- №2.- С. 38-39.
- 133 Дуброво С.К. Стеклообразные силикаты лития / С.К. Дуброво М.-Л., Наука,1964.- С.74-75.
- 134 Бобкова Н.М., Силич Л.М., Викарук Л.Н. В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы / Н.М. Бобкова, Л.М. Силич, Л.Н. Викарук //Вып.2, Минск, Вышэйшая школа, 1974.- С. 29-33.
- 135 Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г.Роусон // Пер. с англ., М., Мир, 1970.- С. 211.
- 136 Weyl W.A., Marboe E.S., Glass Ind., 1960, v. 68, № 41.- P. 429-433; 463-464; № 8.- P. 487-491; № 10, P. 549-590.
- 137 Горбатенко В.Е. Труды Новочеркасского Политехнического ин-та / В.Е. Горбатенко, Н.Н. Болтенкова.- 1970.- №202.- С. 86-88.
- 138 Геншафт Ю.С. Кристаллизация оксидных минералов в системах «базальт-ильменит» при высоких давлениях и температурах / Ю. С. Геншафт, В. А. Цельмович, А. К. Гапеев, Солодовников // Палеомагнетизм и магнетизм горных пород.-Борок.-1997.- С.31-33.
- 139 Г.А.Лебедева Формирование ликвационной структуры в титансодержащих алюмосиликатных стеклах / Г. А. Лебедева // Стекло и керамика. - 2008. - N 9.- С.146-149
- 140 Лебедева Г.А. Влияние химического состава стекол на процесс ликвации / Г. А. Лебедева // Геолого-технологическая оценка промышленных минералов и пород Республики Карелия и отдельных регионов Европейского континента – Петрозаводск, 1997. - С. 61-63.
- 141 Щавелев О.С. Диоксид циркония как важнейший компонент высокопрочных стекол / О.С. Щавелев, А.И. Головин, Н.Ю. Плуталова //

- Тез. доклада Всесоюзн. конф. Ленинград "Наука". ЛО, 1991.- С.63.
- 142 Голубков В.Н. Кинетика переконденсации в литиевоалюмосиликатных стеклах, содержащих  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  / В.Н. Голубков, О.Е. Дымишу, А.А. Жилин, Т.И. Чуваева // Физ. и хим. стекла. Т.26. №1. С.55-57
- 143 Ходаковская Р.Я. Фазовое разделение стекол системы  $LiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$  на начальных стадиях ситаллизации / Р.Я. Ходаковская, В.Н. Сигаев, Н.М. Плуталов, Н.М. Павлушкин, И.И. Ялезин // Физ. и хим. стекла. 1979. Т.5. №2.- С.134-140
- 144 Алексеева И.П. Особенности процесса фазового распада в стеклах системы  $LiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$  / И.П. Алексеева, В.В. Голубков, Т.И. Чуваева // Физ. и хим. стекла. 1983. Т.9. №5. С.357-543
- 145 Лившиц В.Я. Стекло для изготовления градиентных элементов методом ионного обмена / В.Я. Лившиц, О.С. Щавелев и др. А.С. №1298197. 1986г.
- 146 Лившиц В.Я. Стекло для элементов распределенными свойствами / В.Я. Лившиц, О.С. Щавелев и др. А.С. № 1414810. 1988 г.
- 147 Орлов Д.Л. Стекловолокно для армирования строительных изделий и конструкций / Д.Л. Орлов, С.Г. Данилова, Г.В. Леута // Тез. доклада Всесоюзн. конф. Ленинград "Наука". ЛО, 1991. -С.64.
- 148 Лившиц В.Я. Физико-химические свойства силикатных стекол, содержащих оксид циркония после низко и высокотемпературного ионного обмена / В.Я. Лившиц, В.Г. Гольденфанг, А.И. Головин // Тез. доклада Всесоюзн. конф. Ленинград "Наука". ЛО, 1991.-С.62.
- 149 Алексеева И.П. Фазовый распад в стеклах системы  $LiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$  / И.П. Алексеева, В.В. Голубков, Т.И. Чуваева // Физ. и хим. стекла. 1984. Т.10. №3. С.266-273
- 150 Алексеева И.П. Изучение процессов фазового распада в литиевоалюмосиликатных стеклах, содержащих  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  / И.П. Алексеева, В.В. Голубков, Т.И. Чуваева // Физ. и хим. стекла. 1981. Т.7.

- №5. С.554 – 559
- 151 Голубков В.Н. Кинетика переконденсации в литиевоалюмосиликатных стеклах, содержащих  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  / В.Н. Голубков, О.Е. Дымишу, А.А. Жилин, Т.И. Чуваева // Физ. и хим. стекла. Т.26. №1. С.55 – 57
  - 152 Дымишу О.Е. Исследование фазовых превращений в титаносодержащих литиевосиликатных стеклах с помощью спектроскопии комбинационного рассеивания света / О.Е. Дымишу, А.А. Жилин, В.И. Петров и др. // Физ. и хим. стекла. 1998. Т.24. №2. С.114 – 138
  - 153 Maj C. SAXS, WAXS and TEM of the early stages of crystallization in  $TiO_2 - ZrO_2 - MgO - Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  glass / C. Maj, H. Satha, G. Thollet, // J. Non – crystalline Solids. 1989. V.108. № 2. P.201 -206.
  - 154 Beall G.H. Transparent glass – ceramics / G.H. Beall, D.A. Duke // J. Mater. Sci. 1969. V.4. №4. P.340 – 352.
  - 155 Müller G. Zur wirkungs – weise von Gemischen oxidischer Keimbildner in Glaskeramik des Hochquarz – Mischkristalltyps / G. Müller // Glastechn. Ber. 1972. Bd. 45. №5. S. 189 – 194.
  - 156 Rict R.W. Development ant extension of partial – lystabilized zirconia single crystal technology /R.W.Rict, R.P.Ingel В.А Bender et al //Ctram End and Sci Proc. – 1984. – v. 5 №7-8.- P. 530-545
  - 157 Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин // М. Стройиздат, 1977, - 360 с.
  - 158 Мазелев Л.Я. Боротные стекла / Л.Я. Мазелев // Издательство Академии наук БССР. Минск, 1958, 172 с.
  - 159 Joo C. The ring structure of boron trioxide glass. / C. Joo, U. Werner-Zwanziger, J.W. Zwanziger. // Journal of Non-Crystalline Solids 261.- 2000.- PP.282-286.
  - 160 Kodama M. Anharmonicity and fragility in lithium borate glasses / M. Kodama, S. Kojima // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 69.- 2002.- PP. 961-970.



- 161 Павлюкевич Ю. Г. Влияние борсодержащих компонентов на технологические свойства базальтовых расплавов и стекол / Ю. Г. Павлюкевич Л. Ф. Папко, С. П. Хлыстов, Е. А. Солдженер // Стекло и керамика.- 2018.- №11.- С.8-12
- 162 Hannon Alex C. The vibrational modes of vitreous  $B_2O_3$ : inelastic neutron scattering and modelling studies / Alex C. Hannon , Adrin C. Wright, John A. Blackman, Roger N. Sinclair // Journal of Non-Crystalline Solids 182.- 1995.- PP.78-89.
- 163 Tossel J.A. Calculation of the structural and spectral properties of boroxol ring and non-ring B sites in  $B_2O_3$  glasses / J.A. Tossel // Journal of Non-Crystalline Solids 183.- 1995.- PP.307-314.
- 164 Ramos M.A. Correlation of elastic, acoustic and thermodynamic properties in  $B_2O_3$  glasses / M.A. Ramos, J.A. Moreno, S. Vieira, C. Prieto, J.F. Fernandez // Journal of Non-Crystalline Solids 221.- 1997.- PP.170-180.
- 165 Yano Tetssuji. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. II. Conversion between  $BO_4$  and  $BO_2O^-$  units at high temperature / Tetssuji Yano, Noboru Kunimine, Shuichi Shibata, Masayuki Yamane // Journal of Non-Crystalline Solids 321.- 2003.- PP.147-156.
- 166 Yano Tetssuji. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of superstructures and the properties of glass / Tetssuji Yano, Noboru Kunimine, Shuichi Shibata, Masayuki Yamane // Journal of Non-Crystalline Solids 321.- 2003.- PP.157-168.
- 167 Pernice S. Structure and crystallization behavior of glasses in the  $BaO-B_2O_3-Al_2O_3$  system / S. Pernice, S. Esposito, A. Aronne, V.N. Sigaev // Journal of Non-Crystalline Solids 258.- 1999.- PP. 1-10.
- 168 [Электронный ресурс] - <https://www.borax.com/applications/nuclear-energy>
- 169 Палеха В.А. Бор. Свойства и применение в ядерной энергетике / В.А. Палеха, А.А.Гетьман // Литье и металлургия.- 3.-88.- 2017.- С.91-94.

- 170 Zorla E. Radiation shielding properties of high performance concrete reinforced with basalt fibers infused with natural and enriched boron / E.Zorla, C. Ipbüker, A. Biland, M. Kiisk, S. Kovaljov, A. Tkaczyk, V. Gulik // Nuclear Engineering and Design.- 313.- 2017.- PP.306–318.
- 171 Романенко І.М. Дослідження нового композитного матеріалу на основі надважкого бетону і базальтової фібри для радіаційного захисту від нейтронного випромінювання / І. М. Романенко, М. І. Голюк, А. В. Носовський, Т. С. Власенко, В. І. Гулік // Ядерна та радіаційна безпека 3.- 79.- 2018 – С. 42 - 47
- 172 [Електронний ресурс] - [https://www.rosizol.com/catalog/ktm/keramicheskoe-volokno/fiberfrax\\_01/](https://www.rosizol.com/catalog/ktm/keramicheskoe-volokno/fiberfrax_01/)
- 173 [Електронний ресурс] - <http://ogneteplo.com/od/index.php?id=2>
- 174 Новый метод получения нановолокон./ Публикации Нанотехнологического Сообщества -2010.- 170 с.
- 175 Юдин А.А. и др. «Стекланные волокна для армирования строительных конструкций» / А.А.Юдин // В сб. Базальтоволоконистые материалы. – М., 2002.- С.23-26
- 176 Микульский В.Г. Строительные материалы, учебник / В.Г. Микульский // М.: АСВ 2000 г. – 500 - 536 с.
- 177 Домокеев А.Г. Строительные материалы, учебник для вузов / А.Г. Домокеев // М.: Высшая школа 1989г. – 495 с.
- 178 Китайгородский И.И. Технология стекла / И.И.Китайгородский // М.: Изд. лит. по строительству 1967г. – 564 с.
- 179 [Електронний ресурс] - <http://glass.ru>
- 180 Исследования в области физико-химии и технологии стекла и ситаллов. - М.: ГИС, 1981.- С.85-89
- 181 [Електронний ресурс] - <http://stroyschool.ru>
- 182 Браутман Л.Н. Разрушение и усталость / Л.Н. Браутман // Том 5, 1978.- 488 с.

- 183 Конкин А.А. Термо-жаростойкие и негорючие волокна / А.А.Конкин // 1978.-444 с.
- 184 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 материалы в промышленности: Материалы 30 Юбилейной международной конференции, 7 – 11 июня 2010 г., г. Ялта.- С.181-183
- 185 Fiore V. A review on basalt fibre and its composites / V. Fiore, T. Scalici, G. Di Bella, A. Valenza // Compos. Part B-Eng.- 2015.- V. 74.- pp.74–94.
- 186 Gutnikov S.I. Correlation of the chemical composition, structure and mechanical properties of basalt continuous fibers / S.I. Gutnikov, E.S. Zhukovskaya, S.S. Popov, B.I. Lazoryak // AIMS Materials Science.- 2019.- 6(5).- pp.806-820.
- 187 Dan Xing Factors governing the tensile strength of basalt fibre / Xing Dan, Peng-Cheng Ma // Composites Part A Applied Science and Manufacturing 119.-2019.-pp.127-133
- 188 Химическая технология стекла и ситаллов / под ред. Н. М. Павлушкина. - М.: Стройиздат, 1983.- 432 с
- 189 Макмиллан П. У. Стеклокерамика / П.У. Макмиллан // пер. с англ., М., 1967.- 263 с.
- 190 Стрелов К.К. Высокопрочные кристаллы из тетрагонального диоксида циркония / К.К.Стрелов, В.Г.Пейчев, С.Ю.Плинер и др. //Огнеупоры.- 1988.-№6-с.5-6
- 191 Плинер С.Ю. Упрочнение керамики из диоксида циркония за счет тетрагонально-моноклинного превращения / С.Ю. Плинер, А.А. Дабижа, // Огнеупоры.-1986.-№3.- С.58-62.
- 192 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.-Кацивели.- С.330.
- 193 Браутман Л.Н. Применение композиционных материалов в технике / Л.Н. Браутман.- Том 3, 1978.- С. 512-520.
- 194 Тарнопольский Ю.М. Пространственно-армированные композиционные материалы / Ю.М. Тарнопольский, 1987.- С. 223-225.
- 195 Рабинович Ф.Н. Базальтовые волокна для армирования строительных конструкций/ Ф.Н. Рабинович // Конверсия в машиностроении. - 1999 - №5 - с. 9-12.
- 196 Рабинович Ф.Н. Стойкость базальтовых волокон в среде гидратирующих цементов / Ф. Н.Рабинович, В.Н. Зуева, Л. В. Макеева. Стекло и керамика, 2001. №12.– С. 12–14.
- 197 Композиційні матеріали на основі волокон з гірських порід та неорганічних в'язучих: моногр. / В.В. Глуховський, В.А. Свідерський, О.М. Ященко та ін. – К. НАН України, Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича, 2006.-140 с.
- 198 Харун М., Коротеев Д.Д., Дхар П., Ждеро С., Елроба Ш.М. Физико-механические свойства базальто-волокнистого высокопрочного бетона / Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. 2018.- Т. 14.- № 5.- С. 396–403.
- 199 Bin Wei, Nailin Cao, Shenhua Song. Tensile behavior contrast of basalt and glass after chemical treatment / Materials and Design.-31.-2010.- PP.4244-4250.
- 200 Батти Х., Принг А. Минералогия для студентов / под ред. Соколова С.В. Москва: Мир. – 2001. – 375 с.
- 201 Методика определения температурного интервала плавления горных пород / Махова М.Ф., Бачило Т.М., Томилко Г.Ф. // В сб.:

- Промышленность полимерных мягких кровельных и теплоизоляционных строительных материалов. – Вып.6.-М., ВНИЭСМ.-1975.
- 202 Махова М.Ф. Некоторые особенности горных пород и их расплавов, пригодных для получения волокон / М.Ф. Махова, Г.Ф. Горбачев и др. // В сб. : Строительные материалы, изделия и санитарная техника, Вып.5 – Киев,1982.- 186 с.
- 203 Кинджери В.Д. Измерение при высоких температурах / В.Д.Кинджери. – НТИ литература по черной и цветной металлургии, 1963.- С.167-173.
- 204 Глазов В.М. Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников / В.М. Глазов, М. Вобст, В.И. Тимошенко. – М.: Металлургия, 1989.- С.50-60.
- 205 Бонди А. Теория вязкости / Реология // Под ред. Ф.Эйриха. – М.: Высш. Школа, 1980.- С.352.
- 206 Н.М. Павлушкин Практикум по технологии стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин, Г.Г. Сентюрин и др.-М.,1970. – 512 с.
- 207 Кинджери В.Д. Измерение при высоких температурах / В.Д.Кинджери. – НТИ литература по черной и цветной металлургии, М., 1963.- С.211-216.
- 208 Прусевич А. А. Поверхностное натяжение магматических расплавов / А. А. Прусевич, В. А. Кутолин // Геология и геофизика. – Новосибирск: Наука. – 1986. – С. 58-67.
- 209 Новицкий А. Г. Исследование механизма растекания расплава базальта по поверхности фильерных пластин из жаропрочных сплавов при производстве термостойкого волокна / А. Г. Новицкий, М. В. Ефремов // Новые огнеупоры. – 2007. – №2. – С.43-47.
- 210 Татаринцева О. С. Особенности плавления горных пород и волокнообразования из расплавов / О. С. Татаринцева, Д. Е. Зимин // Ползуновский вестник. – 2006. – №2. – С.158-162.
- 211 Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах / Ю.В.Найдич. – К.: Наукова думка. – 1972. – 196 с.

- 212 Методика определения температурного интервала выработки непрерывного волокна из горных пород /НИЛБВ ИПМ АН Украины.- К.1990. – 15 с.
- 213 Методика определения прочности при растяжении непрерывных волокон /НИЛБВ ИПМ АН Украины. - Киев. 1989. – 10 с.
- 214 Зак А.Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна / А.Ф. Зак. - М.: Ростехиздат. 1962 г. - 224 с.
- 215 Чувашов Ю.М., Дідук І.І., Яценко О.М., Горбачов Г.Ф. Вплив якісного та кількісного складу шихти та технологічних параметрів отримання стекол на властивості та структуру стекол // Композиционные материалы в промышленности: Материалы Тридцать первой международной конференции, 2011 г., Ялта – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология», 2011.- С.90-93.
- 216 Кузнецов Е. А., Петрография магматических и метаморфических пород / Е.А.Кузнецов.- М., 1956. – 412 с.
- 217 Хэтч, Ф. Петрология магматических пород / Ф. Хэтч, А. Уэллс, М. Уэллс ; пер. с англ.: П. П. Смолин ; под ред.:В. П. Петров . – М. : Мир, 1975 . – 511 с.
- 218 Барон Л. И. Определение свойств горных пород / Л. И. Барон, Б. М. Логунцов, Е. З. Позин - М. : Госгортехиздат, 1962. – 332 с.
- 219 Аблесимов Н.Е. Релаксационные эффекты в неравновесных конденсированных системах. Базальты: от извержения до волокна / Н.Е.Аблесимов, А.Н.Земцов.-Москва.- 2010.- 400 с.
- 220 Семенович Г.М. Спектроскопічне дослідження поверхні базальтових волокон / Г.М. Семенович, Ю.С. Ліпатов, М.А. Соколінська, Л.К. Забава // Доповіді АН УРСР. – 1987. – Серія Б. – №10. – С. 53–56.
- 221 Чувашов Ю.М. Про деякі властивості розплавів та стекол основних магматичних гірських порід базальтоподібного складу / Ю.М. Чувашов, О.М. Яценко, Т.П. Трофімова, І.І. Дідук, Є.О. Рибалка, Н.І. Кошеленко,

- В.І. Божко // Наукові нотатки.- Луцьк: ЛДТУ.-2009.- №2.-Випуск 24. - С.342-346
- 222 Анфилогов А.Н. Силикатные расплавы / А.Н. Анфилогов, В.Н. Быков, А.А. Осипов - М.: Наука. 2005.- 357 с.
- 223 Унифицированные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексиометрии. Инструкция 163-Х.М.; ВИМС 1979.- 36 с.
- 224 Ускоренные химические методы определения породообразующих элементов. Инструкция В8-Х.-М.; ВИМС, 1976.- 57 с
- 225 Натрий и калий. Инструкция 44-Х.-М.:ВИМС.-1966.-19 с.
- 226 Потеря при прокаливании. Инструкция 118-Х.-М.:ВИМС.-1973.-10 с.
- 227 Васильев В.П. Практикум по аналитической химии: Учебн. Пособие для вузов / В.П.Васильев, Р.П.Морозова, Л.А.Кочергина; Под ред. В.П.Васильева.- М.:Химия.- 2000.- 328 с.
- 228 Горайнов К.Э. Технология минеральных теплоизоляционных материалов и легких бетонов / К.Э. Горайнов, К.Н. Дубенецкий, С.Г. Васильков, Л.Н. Попов – М.: Стройиздат, 1976. – С.531-536.
- 229 Дориман Н. Б. Зависимость скорости упругих волн и плотности горных пород от кристаллических особенностей минералов / Н. Б. Дориман, М. Ш. Магид. – Ж. Геология и геофизика, № 4, 1969. – С.9-23.
- 230 Беликов Б. П. Упругие свойства породообразующих минералов и горных пород / Б. П. Беликов, К. С. Александров, Т. В. Рыжова. - М., 1970. – 276 с.
- 231 Горбачев Г.Ф. Строение и свойства расплавов горных пород / Г.Ф. Горбачев, Ю.Н. Чувашов, И.Н. Бочарова // В сб. «Структура и физические свойства неупорядоченных систем». Тезисы докладов I Украинской конференции. Львов, 1993. – С.56-62
- 232 Горбачов Г.Ф. Стекла на основі пісків та нерудних мінералів / Г.Ф. Горбачов, О.М. Яценко, І. І. Дідук, В.М. Клевцов, В.І. Божко

- Современные проблемы физического материаловедения: под. ред. акад. В.В.Скорохода.- 2010.-С.17-23.
- 233 Чувашов Ю.М. Дослідження фізико-хімічних і технологічних характеристик розплавів стекол на основі пісків та нерудних мінералів / Ю.М. Чувашов, Г.Ф. Горбачов, О.М. Яценко, **І. І. Дідук**, Т.П. Трофімова, Н.І. Кошеленко // Современные проблемы физического материаловедения: под. ред. акад. В.В.Скорохода.- 2010.-С. 24-29.
- 234 **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
- 235 Котлова А.Г. Некоторые данные по кристаллизации базальтовых и пироксеновых расплавов и стекол / А.Г. Котлова // Тр. Ин-та геологии, руд. месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, 1958, № 30, с. 55-88.
- 236 Волдан Я.И. Фазы, выпадающие при кристаллизации плавленных пород / Я.И.Волдан.- В кн.: Плавленные камни. М.: Металлургиздат, 1959, с.66-81.
- 237 Волдан Я.И. Исследование процесса плавления и кристаллизации горных пород типа базальта / Я.И.Волдан.- В кн.: Проблемы каменного литья. Киев: Изд-во АН УССР, 1963, с.65-77.
- 238 Углова Т. К. Переработка тугоплавких горных пород в минеральные волокна / Т. К. Углова, Н. Н. Ходакова, С. Н. Новоселова, О. С. Татаринцева // Ползуновский вестник. – 2010. — № 4-1. – С. 262-265.
- 239 Попель С. И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – 433 с.
- 240 Vargas S. Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates / S. Vargas, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen // Progress in Energy and Combustion Science. – 2001. – Vol. 27, Issue 3. – P. 237-429.
- 241 **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
- 242 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.
- 243 **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.
- 244 Ржевский В. В. Основы физики горных пород / В. В. Ржевский, Г. Я. Новик // Учебник для вузов. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Недра, 1984. - 359 с.
- 245 Ронов А. Б., Ярошевский А. А. Химическое строение земной коры / А. Б. Ронов, А. А. Ярошевский. - Геохимия.- 1967.- С. 11.
- 246 Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры / А.П.Виноградов // Геохимия, №7, 1962.- С. 555-571
- 247 Кутолин В.А. Проблемы петрохимии и петрологии базальтов / В.А.Кутолин // Наука, Сиб. Отд. Новосибирск, 1972. 207 с.
- 248 Чувашов Ю.М. Дослідження стану волокон з гірських порід / Ю. М. Чувашов, О. М. Яценко, С. Д. Черюканов, М. А. Скорик // Наукові нотатки. - 2011. - Вип. 32. - С. 474-478
- 249 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.
- 250 Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов / Р.Я. Ходаковская.– М.: Химия, 1978.- 258с.

- 251 Лисененков А.А. Последовательность образования алюмосиликатных и титаносиликатных полианионов при стеклообразовании / А.А. Лисененков // Ж-л «Физика и химия стекла» т. 9, №4. 1983. С. 426–437.
- Лебедева Г.А. Влияние химического состава стекол на процесс ликвации / Г.А. Лебедева // Геолого-технологическая оценка промышленных минералов и пород Республики Карелия и отдельных регионов Европейского континента – Петрозаводск, 1997. – С. 61–63.
- 252 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.
- 253 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.
- 254 Третьяков Ю.Д. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов / Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елесеєв // Успехи химии. – 2004. – Т.73. - №9. – С. 974 – 997.
- 255 Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы / Л.П. Борило. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. – 134 с.
- 256 Петрунин В.Ф., Попов В.В., Хунчжи Чжу, Тимофеев А.А. Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония / В.Ф. Петрунин, В.В. Попов, Чжу Хунчжи, А.А. Тимофеев // Неорганические материалы. – 2004. – Т.40. - №3 – С.303–311.
- 257 Олейников Н.Н. Исследование метастабильных высокотемпературных фаз, формируемых на основе  $ZrO_2$  / Н.Н. Олейников, И.В. Пентин, Г.П. Муравьева, В.А. Кицько // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т.46. - №9. – С. 1413 – 1420.
- 258 Jung T. H. Alkali resistance enhancement of basalt fibers by hydrated zirconia

- films formed by the sol-gel process / Т. Н. Jung, R. V. Subramanian // *Journal of Materials Research*.-1994.-1006-1013
- 259 Пащенко А. А. Армирование цементного камня минеральным волокном / А. А. Пащенко, В. П. Сербин. - К.: УкрНИИТИ. -1970, 44 с.
- 260 Будников П.П. Исследование структуры цементного камня, армированного минеральным волокном / П.П. Будников, А.А. Пащенко, В.П. Сербин // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. - 1966. Т.2. №4. С. 741-744.
- 261 Muha G.M. Structure of the Complex Ion in Aqueous Solutions of Zirconyl and Hafnyl Oxyhalides / G.M. Muha, P.A. Vaughan // *The Journal of Chemical Physics*. – 1960. – V. 33. – № 1. – P. 194.
- 262 Блюменталь У.Б. Химия циркония / У.Б. Блюменталь // Под ред. Комиссаровой Л.Н., Сеницына В.И. – М: Издательство иностранной литературы – 1963. – 345 с.
- 263 Елисеев А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин // Под ред. Ю.Д. Третьякова.- М.: ФИЗМАТЛИТ.- 2010.- 456 с.
- 264 Максимов А.И. Основы золь-гель технологии нанокompозитов / А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова // СПб.: ООО «Техномедиа».- Изд-во «Элмор».- 2007.- 255 с.
- 265 Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. -208 с.
- 266 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.
- 267 Militký J. Mechanical Properties of Basalt Filaments / J. Militký, V. Kovačič, V. Bajžík // *Fibres & Textill in Eastern Europe*. – 2007. – V. 15. – № 5-6. – P. 64–65.

- 268 Гаршев А. В. Окислительная коррозия базальтового волокна / А. В. Гаршев, А. В. Кнотько, М. Н. Пулькин, А. Н. Земцов, Е. Н. Граменицкий, В. К. Иванов, В. И. Путляев, Ю. Д. Третьяков // «Коррозия: материалы, защита». – 2005. – № 7. – С. 33–39.
- 269 Кнотько А.В. Химические процессы при термобработке базальтового волокна / А.В. Кнотько, А. В. Гаршев, И. Б. Давыдова, В. И. Путляев, В. К. Третьяков // «Коррозия: Материалы, защита». – 2007. – №. 3. – С. 37–42.
- 270 Дідук І.І. Дослідження впливу оксидів заліза в складі гірських порід та технологічні параметри отримання розплавів та характеристики волокон / І.І. Дідук, Ю.М. Чувашов, О.М. Яценко, Г.Ф. Горбачов, В.М. Клевцов // Наукові нотатки Луцького державного університету: Міжвузівський збірник.- Луцьк: ЛДТУ.-2007.- №2.-Випуск 20.- С.47-50
- 271 Голубец В.М. Принципы создания и особенности формирования эвтектических покрытий из жидкой фазы / В.М. Голубец, М.И. Пашенко // ФХММ. – 1984. - № 6. – С. 25 – 29.
- 272 Савицкая Л.М. Расчет скорости контактного плавления эвтектических систем / Л.М. Савицкая // Изв. Вузов. Физика. – 1962. - № 6. – С. 133 – 138.
- 273 Долгов Ю.С. Вопросы формирования паяного шва / Ю.С. Долгов, Ю. Ф. Сидохин – М.: Машиностроение, 1973. – 136 с.
- 274 Стекланные волокна. Под ред. М.С. Аслановой. - М.: 1979.- 256 с.
- 275 Бартенев Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол / Г.М.Бартенев. - М.: Химия, 1966. С. 215- 216.
- 276 Либау Ф. Структурная химия силикатов / Ф.Либау. - М.: Мир, 1988.- 410 с.
- 277 Клевцов В.М. Структура поверхні волокон з гірських порід / В.М. Клевцов, Ю.М. Чувашов, О.М. Яценко, В.І. Божко Наукові нотатки Луцького державного університету: Міжвузівський збірник.- Луцьк:

- ЛДТУ.-2009.- №2.-Випуск 24.
- 278 Филатов Ю.Д. Полирование алюмосиликатных материалов / Ю.Д.Филатов // Сверхтвердые материалы.- №3.- 2001.- С.36-49.
- 279 Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984.- С.310.
- 280 Глазов В.М. Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников / В.М. Глазов, М. Вобст, В.И. Тимошенко. – М.: Металлургия, 1989.- С.50-60.
- 281 Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул / Л. Беллами // пер. с англ., М., 1957.
- 282 Чулановский В. М. Введение в молекулярный спектральный анализ / В.М.Чулановский.- 2 изд., М.- Л., 1951.- 368 с.
- 283 Аппен А.А. Химия стекла / А.А. Аппен. – Л.: Химия, 1970. - С. 352-353.
- 284 Порай-Кошиц Е.А., Шульц М.М. // Физика и химия стекла, 1975, 1. №1.- С.51-59
- 285 Тарасов В.В. Стеклообразное состояние / В.В.Тарасов. – М.; Л.: Наука, 1971.
- 286 Порай-Кошиц Е.А. Физика и химия стекла / Е.А. Порай-Кошиц.- 1975, 4. №5. С. 385-387.
- 287 Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г.М.Бартенев. – М.: Химия, 1984.- С.280.
- 288 Чувашов Ю.М. Отримання базальтових модифікованих В2О3 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.
- 289 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.

- 290 Romanenko I. New composite material based on heavy concrete reinforced by basalt-boron fiber for radioactive waste management / I. Romanenko, M. Holiuk, P. Kutsyn, I. Kutsyna, G. Odinokin, A. Nosovskyi, V. Pastsuk, M. Kiisk, A. Biland, Y. Chuvashov, V. Gulik // The European Journal Nuclear Sci. Technol. 5, 22.- 2019. – С.1-7.
- 291 Romanenko I. New composite material based on heavy concrete reinforced by basalt-boron fiber for radioactive waste management / I. Romanenko, M. Holiuk, P. Kutsyn, I. Kutsyna, G. Odinokin, A. Nosovskyi, V. Gulik, V. Pastsuk, M. Kiisk, A. Biland, Y. Chuvashov // FISA 2019 and EURADWASTE '19 conferences in Safety of Reactor System and Radioactive Waste Management, Pitesti, Romania, 4-7 June.- 2019.- С.1-7
- 292 Патент № 121923 Україна С03В 37/00; С03С 13/02; С03С 13/06 Чувашов Ю.М., Яценко 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.
- 293 Патент № 133036 Україна МПК С03В37/00, С03С13/00, С04В14/00 Радіаційно-захисний волокнистий наповнювач / Чувашов Ю.М., Яценко О.М., Дідук І.І., Гулик В.І., Тимчишин С.В., Медведєв Т.О. Заявл. 20.09.2018; Опубл. 25.03.2019.- Бюл. № 6.
- 294 Патент № 142701 Україна С03В 37/02 Цзян Хоувень, Чувашов Ю.М., Пан Лічун, Чжан Вей, Яценко 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.
- 295 Патент № 131803 Україна МПК С03С13/00, С03С13/06 Сировина для одержання неперервних алюмосилікатних волокон / Чувашов Ю.М., Яценко О.М., Дідук І.І., Кошеленко Н.І., Краснікова К.С. Заявл. 12.09.2018; Опубл. 25.01.2019.- Бюл. № 2.
- 296 Патент № 64858 Україна МПК С03С13/00 Скло для скловолкна / Чувашов Ю.М., Яценко О.М., Божко В.І., Горбачов Г.Ф., Дідук І.І.

- Заявл. 29.03.2011; Опубл. 25.11.2011.- Бюл. № 22.
- 297 Патент № 27278 Україна МПК С03В 5/00 Скловарна електропіч / Гаврилюк 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.
- 298 Патент №20367 Україна МПК С03В 37/09 Фідер скловарної печі / Гаврилюк 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.
- 299 Патент №42157 Україна МПК С03В 5/00 Пристрій для виготовлення мінеральних неперервних волокон із гірських порід / Чувашов Ю.М., Гаврилюк 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.
- 300 Патент №31003 Україна МПК С03В 37/00 Пристрій виготовлення силікатного розплаву / Чувашов Ю.М., Гаврилюк М.С., Яценко О.М., Грицак Г.С., **Дідук І.І.** Заявл. 15.10.2007; Опубл. 25.03.2008.-Бюл.№6.
- 301 Патент №29160 України МПК С03В 37/00 Пристрій для виготовлення штапельного волокна із гірських порід / Чувашов Ю.М., Гаврилюк М.С., Яценко О.М., Горбачова Л.О., Кошеленко Н.І., **Дідук І.І.** Заявл. 04.07.2007; Опубл. 10.01.2008 р.- Бюл. № 1.
- 302 Патент №32208 Україна МПК С03В 37/00 Спосіб виготовлення штапельних волокон із гірських порід / Чувашов Ю.М., Тутаков О.В., Гаврилюк М.С., Яценко О.М., **Дідук І.І.** Заявл. 18.12.2007; Опубл. 12.05.2008.-Бюл.№9.

## Результати дослідження складу базальтових неперервних волокон

Таблиця 1 – Склад базальтових неперервних волокон

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
B K	0.00	0.00	0.00	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Na K	2.04	1.94	2.75	Na <sub>2</sub> O
Mg K	2.62	2.36	4.35	MgO
Al K	8.79	7.14	16.62	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	24.22	18.89	51.81	SiO <sub>2</sub>
K K	1.53	0.86	1.84	K <sub>2</sub> O
Ca K	6.39	3.50	8.95	CaO
Ti K	0.72	0.33	1.20	TiO <sub>2</sub>
Fe K	8.74	3.43	12.49	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
O	44.95	61.55		
Totals	100.00			
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
B K	0.00	0.00	0.00	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Na K	2.07	1.96	2.79	Na <sub>2</sub> O
Mg K	2.60	2.33	4.31	MgO
Al K	8.88	7.18	16.77	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	24.61	19.11	52.64	SiO <sub>2</sub>
K K	1.56	0.87	1.88	K <sub>2</sub> O
Ca K	6.51	3.54	9.11	CaO
Ti K	0.83	0.38	1.38	TiO <sub>2</sub>
Fe K	7.78	3.04	11.12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
O	45.17	61.59		
Totals	100.00			



Таблиця 2 – Склад базальтових неперервних волокон з додаванням ангідриду бору  $B_2O_3$  (6 % (мас.))

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
B K	1.72	3.38	5.55	$B_2O_3$
Na K	2.02	1.86	2.72	$Na_2O$
Mg K	2.42	2.11	4.01	$MgO$
Al K	8.41	6.60	15.89	$Al_2O_3$
Si K	23.07	17.39	49.34	$SiO_2$
K K	1.49	0.81	1.79	$K_2O$
Ca K	6.24	3.30	8.73	$CaO$
Ti K	0.65	0.29	1.09	$TiO_2$
Fe K	7.61	2.88	10.88	$Fe_2O_3$
O	46.38	61.39		
Totals	100.00			
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
B K	1.94	3.79	6.24	$B_2O_3$
Na K	1.92	1.77	2.59	$Na_2O$
Mg K	2.36	2.05	3.92	$MgO$
Al K	8.15	6.38	15.40	$Al_2O_3$
Si K	23.05	17.34	49.31	$SiO_2$
K K	1.26	0.68	1.52	$K_2O$
Ca K	6.04	3.18	8.44	$CaO$
Ti K	0.50	0.22	0.83	$TiO_2$
Fe K	8.22	3.11	11.75	$Fe_2O_3$
O	46.57	61.49		
Totals	100.00			

Таблиця 3 – Склад базальтових неперервних волокон з додаванням ангідриду бору  $B_2O_3$  (12 % (мас.))

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
B K	3.43	6.65	11.06	$B_2O_3$
Na K	1.65	1.50	2.23	$Na_2O$
Mg K	2.04	1.76	3.39	$MgO$
Al K	7.25	5.63	13.70	$Al_2O_3$
Si K	19.90	14.83	42.57	$SiO_2$
K K	1.61	0.86	1.94	$K_2O$
Ca K	7.95	4.15	11.13	$CaO$
Ti K	1.23	0.54	2.06	$TiO_2$
Fe K	8.34	3.13	11.92	$Fe_2O_3$
O	46.58	60.94		
Totals	100.00			
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
B K	3.54	6.86	11.39	$B_2O_3$
Na K	1.63	1.48	2.22	$Na_2O$
Mg K	1.98	1.71	3.37	$MgO$
Al K	7.15	5.55	13.41	$Al_2O_3$
Si K	19.88	14.82	42.55	$SiO_2$
K K	1.52	0.81	1.90	$K_2O$
Ca K	7.75	4.05	11.08	$CaO$
Ti K	1.18	0.52	2.02	$TiO_2$
Fe K	8.56	3.21	12.06	$Fe_2O_3$
O	46.81	61.24		
Totals	100.00			

## ДОДАТОК Б

## ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

ЗАТВЕРДЖУЮ


 Директор  
 ІПМ НАН України  
 НАН України  
 Ю.М.Солонін  
 21 грудня 2018 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ






 Генеральний директор  
 ТОВ ВКП «Чернівецький завод  
 теплоізоляційних матеріалів»  
 С.В.Тимчишин  
 21 грудня 2018 р.

## АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Ми, що підписалися нижче, від Інституту проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича НАН України, лабораторії фізико-хімії силікатних систем і технології базальтових волокон (від.№25), зав.лаб. Чувашов Ю. М., старший науковий співробітник Яценко О.М., в.о. старшого наукового співробітника Дідук І.І., молодший науковий співробітник Кошеленко Н. І. та від ТОВ ВКП «Чернівецький завод теплоізоляційних матеріалів» начальник з виробництва Кемаєв В.Ф., провідний інженер Тимошенко А.В., головний механік Євтерєв Є.В., склали цей акт про те, що спільно вперше отримані дослідні зразки неперервних волокон із гірських порід типу базальтів, модифіковані В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> (від 3 до 12 мас.%).

Отримані зразки неперервних волокон відповідають міжнародним та національним стандартам. Наукова та практична значимість отриманих результатів полягає в розширенні сировинної бази виробництва волокон. Результати можуть бути використані для створення екологічно чистих високотемпературних негорючих композиційних матеріалів для застосування у різних галузях промисловості.

Від ІПМ НАН України

 Чувашов Ю.М.  
 Яценко О.М.  
 Дідук І.І.  
 Кошеленко Н.І.

від ТОВ ВКП «Чернівецький завод  
теплоізоляційних матеріалів»

 Кемаєв В.Ф.  
 Євтерєв Є.В.  
 Тимошенко А.В.

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ*****Наукові праці, у яких опубліковані основні наукові результати 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](https://doi.org/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. Яценко, 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](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2017_58_20)

4. Чувашов Ю.М. Отримання базальтових модифікованих В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> волокон для радіаційного захисту / Ю.М. Чувашов, І.І. Дідук, О.М. Яценко, 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. Яценко, 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.Яценко // 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).*

[http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn\\_2015\\_50\\_13](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2015_50_13)

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).* [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn\\_2011\\_32\\_84](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2011_32_84)

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 вироб.- 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*).

<http://ndibmv.kiev.ua/budivelni-materiali-ta-virobi-n3-4-za-2018/>

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., Ященко 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., Ященко 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., Ященко 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*).

### ***Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації***

#### ***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 - 10<sup>th</sup> 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*).  
[http://www.materials.kiev.ua/conferences/PMT2018/BOA%20China%202018%20Ninghai\\_final.pdf](http://www.materials.kiev.ua/conferences/PMT2018/BOA%20China%202018%20Ninghai_final.pdf)

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.- Кацивели.- 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 материалы в промышленности: Материалы 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.

*Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації*

*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 / Гаврилюк 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 / Гаврилюк 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., Гаврилюк 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., Гаврилюк М.С., Яценко 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., Гаврилюк М.С., Яценко 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., Гаврилюк М.С., Яценко О.М., **Дідук І.І.** Заявл. 18.12.2007; Опубл. 12.05.2008.-Бюл.№9.