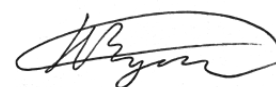


ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М.ФРАНЦЕВИЧА
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

ЗУБКО ЮРІЙ ЄВГЕНОВИЧ



УДК 666.1; 553.2

**ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВА ТА ВИКОРИСТАННЯ
ВОЛОКОН, МІКРОФІБРИ ТА МІКРОСФЕР, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ
ПЕРЕГРІТИХ РОЗПЛАВІВ БАЗАЛЬТУ**

Спеціальність 05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України

Науковий керівник: **Штерн Михайло Борисович**,
чл.-кор. НАН України, доктор технічних наук,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ,
завідувач відділу реологічних та фізико-хімічних
основ технології порошкових матеріалів

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

Кашицький Віталій Павлович,
кандидат технічних наук, професор,
Луцький національний технічний університет МОН
України, м. Луцьк,
доцент кафедри матеріалознавства

Захист відбудеться «11» травня 2021 року о 14:15 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

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

Автореферат розісланий «06» квітня 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
к.т.н.



О.В. Хоменко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одна з характерних тенденцій розвитку сучасного матеріалознавства зумовлена стрімким зростанням попиту на високоякісні товари, виготовлені з натуральних, екологічно чистих матеріалів. Зокрема, надзвичайно перспективними є продукти, що можуть вироблятися на основі практично невичерпної, достатньо дешевої та доступної однокомпонентної природної сировини – щебню гірських порід андезито-базальтової групи. Протягом останніх десятиліть в Інституті Проблем Матеріалознавства ім. І.М. Францевича за ініціативи академіків В.І. Трефілова та В.В. Скорохода, та під керівництвом їх учнів та співробітників Д.Д. Джигіріса, М.Ф. Махової, В.П. Сергєєва, В.Ф. Кібола, Р.П. Польового, В.Д. Горобинської, Г.Ф. Горбачова та інших виконано значний об'єм робіт з базальтової тематики, що стали класичними і широко цитованими. Ці роботи були присвячені створенню технологій отримання штапельних, та неперервних базальтових волокон, вивченню їх властивостей та розробці багаточисельних сфер застосувань. Це зумовлено тим, що виробам на основі базальтового скла та базальтового литва в широкому діапазоні температур притаманна сукупність унікальних фізико-хімічних властивостей таких як: висока зносостійкість, хімічна та корозійна стійкість, відмінні механічні параметри.

Україна володіє значними розвіданими запасами високоякісної базальтової сировини. В нашій роботі переважно використовувався базальт з кар'єрів Янової Долини і Берестовця. Хімічний склад цих базальтів наведено нижче в таблиці 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад базальтів Янової Долини і Берестовця

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	Ka ₂ O	і.с.д.
Берестовець	48.9	16.1	1.6	4.6	9.1	10.2	5.2	2.3	1.3	0.7
Янова долина	50.4	12.4	2.4	8.5	9.4	9.3	5.7	2.2	0.9	-

Незважаючи на надзвичайну привабливість продуктів із базальтової сировини, їх використання в сучасній індустрії виробів зі скла носить обмежений характер і є невиправдано малим. Так, обсяг виробництва базальтового неперервного волокна у вартісному еквіваленті становить не більше 0,2% від світового обсягу виробництва неперервного скляного волокна.

Це в значній мірі зумовлено тим, що упродовж тривалого часу для виробництва виробів із базальту здебільшого пробували використовувати схеми та технології, розроблені для виготовлення традиційних виробів зі скла. Однак шлях адаптації скляних технологій в базальтовій індустрії виявився не цілком ефективним, що пов'язано із суттєво більш високою температурою плавлення базальту, непрозорістю базальтового розплаву для інфрачервоних променів, складною гетерогенною структурою базальтової сировини, яка містить у своєму складі тугоплавкі включення, а також високою хімічною активністю базальтових розплавів.

Результати неодноразових спроб організувати багатотоннажне виробництво базальтового неперервного волокна (БНВ) на основі різних варіантів використання газових ванних печей, не можуть вважатися цілком успішними, оскільки механічні параметри отриманих волокон мало чим відрізняються від параметрів виробів з е-скла при вдвічі вищій вартості. Для БНВ також характерний широкий розкид значень механічних параметрів по довжині. Це зумовлено тим, що базальтові продукти, отримані за допомогою газових ванних печей, містять в своєму складі мікроскопічні домішки тугоплавких кристалічних включень, що входять до складу базальтової сировини. На нашу думку, неможливо позбутися цих включень шляхом підвищення температури в об'ємі газової печі, оскільки при підвищенні температури критично зростає хімічна активність базальтового розплаву, що в свою чергу призводить до руйнування вогнетривів футерування печі та забруднення розплаву продуктами їх ерозії. Цей ефект був докладно досліджений в роботах Граменицького Є.М. та співробітників. Тому БНВ залишається нішевим продуктом, який використовують замість е-скла переважно лише в тому випадку, коли потрібна більш висока хімічна та термічна стабільність і механічна зносостійкість.

Водночас, виконуючи порівняльний аналіз фізичних властивостей штапельних волокон, отриманих за допомогою ваграночних, газових та індукційних печей, співробітниками групи Граменицького Є.М. вперше було встановлено, що волокна отримані за допомогою індукційних печей, були єдиними, які мали 100% аморфну структуру.

Для вирішення описаного вище комплексу проблем, що виникають при виготовленні базальтових виробів, був запропонований метод перегрітих розплавів. Суть цього методу була описана в деяких українських та американському патентах. Вона полягає у використанні високотемпературної гарнісажної плавки базальту в індукційній печі з мідним водоохолоджуваним тиглем. Це робить можливим швидкий нагрів розплаву до температури 2300–2600° С при одночасному інтенсивному електромеханічному перемішуванні та дегазації. В результаті на виході з печі можна отримати високотемпературний струмінь цілком гомогенізованого аморфного базальтового розплаву, що може бути перероблений в різноманітні повністю аморфні базальтові вироби високої якості.

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 теми відомчого замовлення НАН України: №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); №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).

Мета дослідження – оптимізація процесів виробництва та використання волокон, мікрофібри та мікросфер, отриманих методом перегрітих розплавів базальту. Вивчення можливості використання тугоплавкої добавки ZrO_2 для отримання волокон з більш високою хімічною і термічною стійкістю. Створення нових типів композиційних матеріалів на основі базальтової мікрофібри та мікросфер.

Для досягнення поставленої мети передбачено вирішити наступні **наукові та практичні задачі**:

1. Розробити ключові моменти виготовлення базальтових волокон та мікросфер на базі методу перегрітих розплавів;
2. Оптимізувати процес виконання теплоізоляційних робіт на промислових високотемпературних трубопроводах та агрегатах та створити ефективні та сучасні внутрішньо-корпоративні стандарти з енергозбереження, для промислових підприємств України;
3. Створити одностадійну технологію виготовлення спеціальних базальтових супертонких волокон та сумішей на їх основі, придатних для використання методом пневматичного укладання;
4. Методом перегрітих розплавів отримати та дослідити модифіковані базальтові волокна та мікросфери, що придатні для використання в агресивних хімічних середовищах;
5. Розробити одностадійний метод виготовлення мікронаповнювачів у вигляді базальтових мікросфер та мікрофібри на основі технології перегрітих розплавів;
6. Дослідити деякі перспективні композиційні матеріали на основі базальтових мікронаповнювачів та полімерних матриць у вигляді епоксидних смол та ПТФЕ, а також металевих матриць на основі алюміній-титанових сплавів;
7. Для системи мікросфер однакового діаметру, методом Монте-Карло знайти граничні значення коефіцієнтів наповнення сумішей, придатних для виготовлення композиційних матеріалів методом лиття під тиском та провести оцінку ефективних коефіцієнтів в'язкості цих сумішей.

Об'єкти дослідження: Процеси плавлення андезито-базальтових гірських порід у високотемпературних індукційних печах, та переробки отриманих розплавів у виробі.

Предмет досліджень: Базальтові волокна та мікросфери отримані методом перегрітих розплавів, та композиційні матеріали на їх основі.

Методи дослідження. При виконанні роботи були використані методи оптичної та скануючої електронної мікроскопії та рентгеноспектрального аналізу. Комп'ютерні експерименти з використанням методу статистичних випробувань (Монте-Карло). Побудована аналітична модель процесу переносу тепла, на основі якої виконана комп'ютерна процедура оптимізації втрат енергії під час експлуатації високотемпературних трубопроводів та агрегатів. Здійснено тестові вимірювання механічних параметрів зразків композитів таких, як

зносостійкість, міцність на стиснення та розрив. Проведено дослідження хімічної стійкості волокон в лужних та кислотних середовищах.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. На основі аналізу послідовності фазових переходів, що спостерігаються в процесі плавлення складних гетерогенних структур, вперше сформульовано основні принципи методу перегрітих розплавів, розробленого для виробництва високоякісних, повністю аморфних продуктів з базальтової сировини. Суть методу полягає в швидкому розігріві розплаву до температур, що мінімум на 200-300°C перевищує температуру плавлення найбільш тугоплавкого складника шихти при інтенсивному електромагнітному та конвекційному перемішуванні. Це дозволяє за мінімальних витрат енергії отримувати стабільний струмінь повністю гомогенізованого базальтового розплаву, якій в одну стадію може бути перероблений у високоякісні продукти з базальтового скла без жодних мікрокристалічних домішок;

2. Вперше отримано базальтову мікрофібру - інноваційний мікронаповнювач на основі подрібнених штапельних волокон для об'ємного армування композиційних матеріалів та досліджено її вплив на основні параметри міцності та зносостійкості композитів;

3. Встановлено, що при збільшенні температури всередині печі, відбувається суттєве зростання розчинності силікату цирконію в базальтовому розплаві. Отримані зразки скла з 50% концентрацією $ZrSiO_4$ по вазі та зразки волокон та мікросфер з 40% концентрацією $ZrSiO_4$;

4. Вперше методом перегрітих розплавів отримані повністю аморфні зразки базальтових супертонких волокон, виготовлених з базальту, модифікованого додаванням до 40% $ZrSiO_4$. Ці волокна демонструють суттєво більшу хімічну стійкість як у лужному, так і в кислотному середовищі у порівнянні зі зразками з немодифікованого базальту, та можуть бути використані для армування бетону на базі портландцементу;

5. На основі широко відомої аналогії в колективній поведінці зволоженої системи базальтових мікросфер та системи рідина-газ сформульовано та обґрунтовано припущення про критичне зростання в'язкості систем рідина-мікросфери при виникненні ближнього порядку у розташуванні мікросфер;

6. Вперше за допомогою методу Монте-Карло виконана оцінка граничного ступеня хаотичного заповнення композиту сферами однакового діаметру. Встановлено, що ступінь максимального хаотичного заповнення простору не залежить від величини діаметру сфер, а визначається лише розмірністю простору. У тривимірному просторі максимальне хаотичне заповнення становить 0.359.

Практична цінність отриманих результатів. Запатентована технологія перегрітих розплавів дозволяє організувати виробництво промислових партій мікронаповнювачів для композиційних матеріалів у вигляді мікрофібри, мікросфер та лускоподібних частинок. Технологія є одностадійною та енергоефективною. Собівартість та якість отриманих виробів є конкурентною в порівнянні з виробами з е-скла.

Численні експерименти по об'ємному армуванню базальтовою мікрофіброю виробів з поліпропілену, поліетилену високого та низького тиску, поліефірних, меламін-формальдегідних, епоксидних та поліуретанових смол показали зростання параметрів механічної міцності в середньому на 35-45%. Це відкриває для базальтової мікрофібри широкі перспективи в індустрії композиційних матеріалів.

Базальтова мікрофібра була використана для об'ємного армування рульової лопаті гвинтокрила Мі-2. Також базальтова мікрофібра була застосована при виготовленні модернізованих композиційних лопатей вентиляторної системи аеродинамічних труб у Національному авіаційному університеті (м. Київ) та Національному аерокосмічному університеті ім. М.Є. Жуковського (ХАІ) у рамках реалізації державної програми «Фінансування наукових досліджень і розробок та фінансової підтримки наукових об'єктів, що становлять національне надбання». Підтверджено актом впровадження від ТОВ «КБ АЕРОВОРТЕКС» (Додаток Г дисертаційної роботи).

Крім того, базальтова мікрофібра використана при створенні зносостійких деталей з ПТФЕ на заводі ТЗОВ «НВП Пластополімер», м. Сімферопіль.

Ремонтні суміші для бетонів, на основі базальтової мікрофібри та мікросфер, широко використовуються для ремонту ушкодженого бетону на багаточисельних об'єктах інфраструктури міста Торонто. Ці об'єкти представлені на сайті компанії «Polyforce International, Inc».

Особистий внесок здобувача. Безпосередня участь в розробці технології перегрітих розплавів та апробації її в умовах промислового виробництва. Особиста участь в підготовці патентної документації на отримання патенту США. Безпосередня участь в розробці технології виготовлення базальтової мікрофібри та мікросфер. Виконання частини робіт по підготовці відповідних патентів України. Участь в розробці технічної документації по побудові технологічних ліній для виробництва базальтової мікрофібри та мікросфер.

Особиста участь у виготовленні з використанням індукційної гарнісажної плавки промислово-дослідних партій базальтового супертонкого волокна на основі базальту, модифікованого силікатом цирконію. Вивчення рівномірності розподілу цирконію по поверхні та об'єму волокон за допомогою рентгенівського мікроаналізу. Дослідження хімічної стійкості зразків базальтового скла, супертонких волокон та мікросфер модифікованих силікатом цирконію в кислих та лужних середовищах.

Особиста участь у роботі по створенню різноманітних зразків композиційних матеріалів на основі базальтової мікрофібри і мікросфер, а також участь в роботах по дослідженню мікроструктури та фізико-механічних властивостей отриманих матеріалів, зокрема дослідження зносостійкості композиту на основі ПТФЕ, армованого базальтовою мікрофіброю.

Особисте написання та налагодження всіх комп'ютерних програм, пов'язаних з обчисленнями теплових потоків для високотемпературних трубопроводів. Написання та відлагодження програми моделювання процесу хаотичного заповнення сферами простору методом Монте-Карло. Дослідження в рамках комп'ютерного експерименту залежності ступеня хаотичного

заповнення простору від діаметру мікросфер та розмірності простору. Виконання робіт по графічній візуалізації результатів роботи програми.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались на таких міжнародних конференціях:

SCON - 2nd International Conference on Materials Science & Nanotechnology. Amsterdam, Netherlands, 18-19 November, 2019;

II Міжнародна науково-практична інтернет-конференція «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта», Полтава, 25–26 березня 2015 р.;

XI Всероссийская научно-практическая конференция «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (Бийск, Россия, 6 – 8 июня 2012 г.);

X Всероссийская научно-практическая конференция «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (Белокуриха, Россия, 26-28 мая 2010 г.).

Зразки базальтової мікрофібри та мікросфер, а також композиційних виробів на їх основі виставлялись на виставках Composites Europe 2014 та 2015 у Дюссельдорфі та Штутгарті відповідно.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано **18** наукових праць, з яких **1** стаття у науковому виданні, включеному до категорії "А" Переліку наукових фахових видань України, що індексується у базах даних Web of Science та SCOPUS, **3** у вітчизняних виданнях, які входять до переліку наукових фахових видань МОН України, **1** патент на винахід США, **8** тез доповідей на міжнародних конференціях та симпозіумах та **5** патентів України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел (217 найменування на 1 авторському аркуші, п'яти додатків (на 1,4 авторських аркушах), містить 23 таблиць, 53 рисунків. Основний текст роботи викладено на 5,7 авторських аркушах. Загальний обсяг роботи становить 8,7 авторських аркуша.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та задачі досліджень, охарактеризовані наукова новизна та практична цінність роботи.

У першому розділі міститься літературний огляд, присвячений еволюції методів плавлення гірських порід та технологіям переробки розплаву в базальтові вироби. Розглянуто характерні особливості основних типів печей для плавки базальтових порід – вагранок, газових ванних печей, електричних печей прямого нагріву, плазмових та індукційних печей. Описано основні переваги та недоліки кожного з типів печей. Надано ґрунтовний порівняльний аналіз ефективних сфер застосування для технологічних ліній, побудованих на основі плавильних агрегатів різних типів. Дано опис основних фізичних та хімічних процесів, що відбуваються під час плавки гірських порід у печах різного типу,

розглянуті показники їхньої енергоефективності та екологічної безпеки. Наведено характерні особливості гарнісажних індукційних печей із мідним, водоохолоджуваним тиглем.

Сформульовано один із центральних результатів роботи – метод перегрітих розплавів для виготовлення високоякісних продуктів із базальтового скла. Проаналізовано причини, внаслідок яких, незважаючи на багаторічні зусилля, не вдалося організувати виробництва базальтового ровінгу та мікросфер, що були б співрозмірними за масштабами з аналогічними виробництвами на основі скла.

Показано, що основні проблеми пов'язані з особливостями базальтової сировини у вигляді щєбню гірської породи, яка є багатоконпонентною мінералогічною та хімічною системою. До складу цієї гетерофазної системи входять вулканічні скла та полікристалічні компоненти, що відрізняються різним хімічним складом та просторовою структурою. Усі ці складники мають також різну температуру плавлення. Різниця між температурами плавлення найбільш тугоплавких і легкоплавких фаз може досягати 600 °С. Водночас температура плавлення деяких тугоплавких включень, наприклад кристалічного кварцу та слюди може істотно перевищувати температуру, досягну в газовій печі ванного типу. В середньому температури плавлення і вироблення волокон із гірських порід на 200 °С вище, ніж у випадку скла e– та s– типів.

Усі розплави гірських порід містять у своєму складі значну кількість оксидів заліза, завдяки яким виникає низка серйозних технологічних проблем. Оксиди заліза роблять розплави гірських порід непрозорими для інфрачервоного випромінювання. Також присутність оксидів заліза помітно підвищує хімічну активність розплаву за високих температур, що призводить до прискореного руйнування вогнетривів печі та забруднення розплаву продуктами цього руйнування.

Описані чинники серйозно ускладнюють технологічний процес отримання якісних безперервних та штапельних волокон на основі гірських порід із використанням традиційних для виробництва скла газових ванних печей. Також це істотно знижує об'єм доступної сировинної бази та вимагає постійного складного моніторингу якості вхідної сировини.

Низька, у порівнянні з температурою плавлення деяких компонентів сировини, температура в газовій печі вимагає тривалої витримки розплаву для його максимальної гомогенізації. Ще однією проблемою таких печей є температурна неоднорідність розплаву всередині обсягу пічного простору. Частково це зумовлено і високою в'язкістю розплавів гірських порід, яка ускладнює конвекційний механізм перемішування розплаву. Базовою причиною низької ефективності газових печей при плавленні гірських порід є непрозорість їхніх розплавів для інфрачервоного випромінювання. Унаслідок цього дуже складно прогріти газовим факелом та випромінюванням склепіння печі понад 10-15 сантиметрів розплаву за глибиною. Як результат, у розплаві залишаються мікрокристалічні залишки тугоплавких компонентів сировини та забруднення, пов'язані з руйнуванням вогнетривких матеріалів футерування печі.

Наявність цих мікрокристалічних включень стимулює процеси рекристалізації розплаву за більш високих температур та істотно звужує температурний інтервал вироблення волокон. Також процес тривалої витримки розплаву в газовій ванній печі суттєво збільшує витрати енергоносіїв. Ще одним неприємним наслідком малого температурного інтервалу вироблення волокон під час виробництва безперервного волокна є серйозні технологічні труднощі, що виникають при спробі організувати виробництво волокон із використанням фільтрних пластин із великою кількістю отворів. При збільшенні розміру пластини, навіть невеликі неоднорідності теплового поля її поверхні призводять до того, що температура окремих ділянок виходить за межі допустимого інтервалу виробки волокна. Це призводить до підвищення обривності, затікання розплаву на поверхню пластин та інших неприємних явищ. Як наслідок основна маса базальтових волокон, які виготовляються за допомогою невеликих газових установок модульного типу, отримується з використанням платино-родієвих пластин, що мають лише 200-300 отворів. Нестабільність якості таких волокон та висока собівартість їх виробництва суттєво звужує сфери їх застосування та ринки збуту.

Істотний прогрес у вирішенні описаних проблем, може бути досягнутий із використанням сформульованої нижче технології перегрітих розплавів. Коротко опишемо основні моменти технології, що схематично зображені на рисунку 1.

Шихта, яка складається з підготовленого щебню гірської породи та, можливо, деяких мінеральних добавок подається до бункеру-накопичувача 1. З пристрою 1 через дозуючий пристрій 2 шихта постійно надходить у високотемпературну піч безперервної дії 4. Видавання розплаву з печі 4 здійснюється методом переливу через мідну водоохолоджувану льотку з ділянки печі, що обмежена мідним, водоохолоджуваним відсікачем 3. Температура розплаву на виході з льотки $2100\text{--}2200^\circ\text{C}$, що приблизно на $200\text{--}300^\circ\text{C}$ нижче, ніж температура дзеркала розплаву в печі. В'язкість розплаву за такої температури істотно нижча за ту, що необхідна для здійснення процесу волокнуутворення. Тому між пристроєм волокнуутворення та льоткою необхідно помістити вузол транспортування та охолодження розплаву 5. Зазвичай конструкція цього вузла реалізується у вигляді похилого водоохолодженого мідного лотка. Довжина та кут нахилу

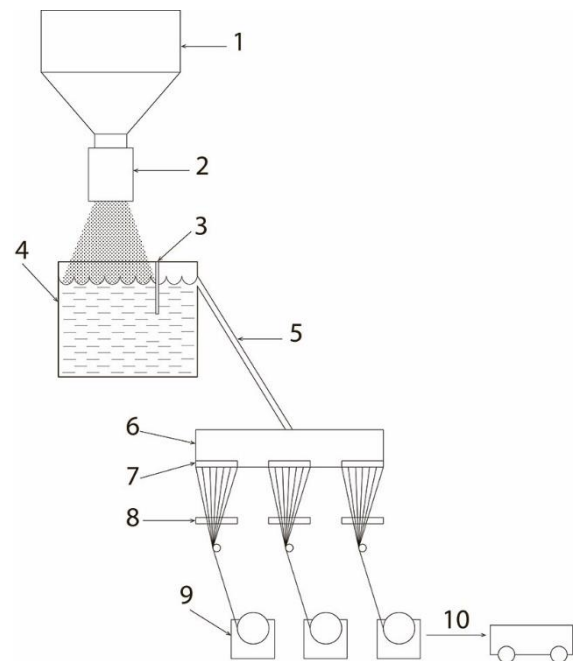


Рис. 1 – Схематичне зображення технологічної лінії з виготовлення базальтового неперервного волокна, на основі індукційної плавильної печі.

лотка підбираються в такий спосіб, щоб доставити до вузла волокноутворення 6 розплав, швидко охолоджений до оптимальних для процесу волокноутворення кондицій.

Конструкція та принцип роботи печі ґрунтуються на створенні потужних вихрових струмів у частині об'єму мінерального розплаву, що прилягає до індуктора. Незважаючи на те, що базальтова шихта є відмінним діелектриком, її розплав є досить хорошим провідником.

Генерація в розплаві ВЧ-струмів великої потужності в поєднанні з інтенсивними електромагнітним та конвекційним перемішуваннями є оптимальним з погляду енергетики способом отримання гомогенізованого та аморфізованого високотемпературного розплаву. Слід також зазначити, що швидке нагрівання шихти до температури приблизно $2100-2600^{\circ}\text{C}$ супроводжується досить інтенсивним виділенням газів. Під час цього випаровуються найбільш слабо пов'язані компоненти шихти. Суттєвій інтенсифікації процесів газовиділення в порівнянні з газовою ванною піччю сприяє набагато більш висока температура та нижча в'язкість розплаву. Це також вельми позитивно позначається на якості розплаву.

Найбільш ефективною та апробованою в цей час є конструкція високотемпературної печі, яка базується на індукційній плавці шихти в мідному водоохолоджуваному тиглі. Печі такого типу дають змогу отримувати від 45 до 200 кілограмів високотемпературного розплаву на годину. За такої умови питомі витрати електроенергії на отримання одного кілограма розплаву коливаються від 2.7 КВт/кг для малопродуктивних печей, що працюють на частоті 1.76 МГц та до 1.9-2 КВт/кг для високопродуктивних печей з робочою частотою 0.44 МГц. Ці значення питомих витрат електричної енергії для отримання перегрітих розплавів досягнуті на установках, які використовують лампові високочастотні генератори. Значна частина енергії в таких пристроях втрачається через нагрів лампи. Для її охолодження використовується

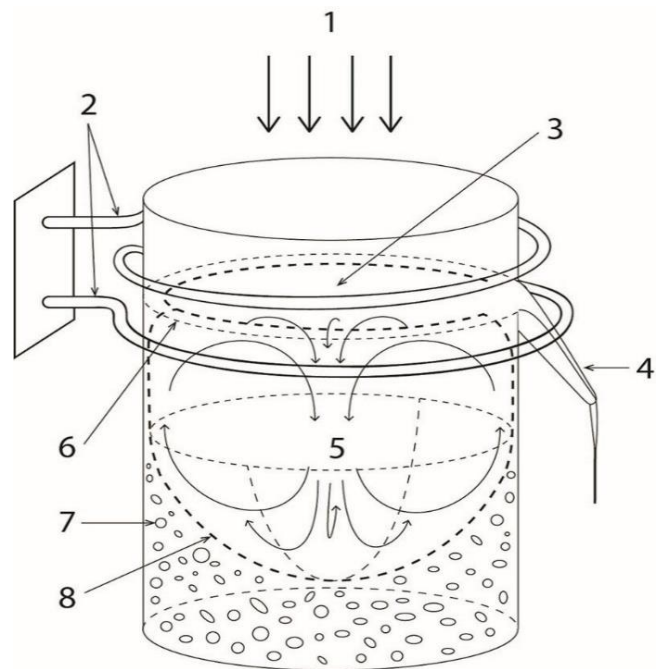


Рис. 2 – Схематичне зображення плавильної частини індукційної печі:

1 – шихта, 2 – індуктор, 3 – дзеркало розплаву, 4 – водоохолоджуваний зливний носик, 5 – лінії руху розплаву, 6 – висота дзеркала розплаву, 7 – шар непропавленої шихти, 8 – границя розділу розплаву.

окремий водяний контур. Слід очікувати, що переведення генераторів на більш сучасну напівпровідникову елементну базу дасть змогу зменшити витрати електричної енергії на виробництво одного кілограма розплаву до 1.5 КВт/кг. Однак уже за нинішніх показників витрат електроенергії для отримання одного кілограма розплаву слід визнати, що електричні індукційні печі є фінансово та технологічно більш привабливими у виробництві високоякісних волокон із гірських порід, ніж газові ванні печі. Попутно використання способу гарнісажної плавки дає змогу вирішити проблему забруднення розплаву продуктами руйнування вогнетривких матеріалів футерування газових печей. Можливо, більш низькі показники за витратою енергії матимуть печі, що використовують низькотемпературну плазму. Однак, на сьогодні ці пристрої істотно поступаються індукційним печам у надійності та тривалості безперервної роботи.

Другий розділ присвячено дослідженню застосування базальтового штапельного волокна у якості теплоізоляційного матеріалу для високотемпературних трубопроводів та агрегатів. Написана програма для обчислення теплових потоків через поверхню теплоізоляції, а також визначення температури на зовнішній поверхні теплоізоляції. Вона була використана для знаходження значень товщини теплоізоляції, які б відповідали заданим потокам та температурам. На основі проведених розрахунків були складені детальні таблиці товщин теплоізоляції для низького, середнього та високого рівнів енергоефективності, оптимальних із погляду фінансових витрат. У якості теплоізоляційного матеріалу розглядали мати з базальтових тонких та супертонких волокон.

Таблиця 2 – Рекомендовані товщини теплоізоляції трубопроводів перегрітого пару на основі БСТВ для середнього рівня енергозбереження

Умовний прохід трубопроводу, мм	Товщина ізоляційного шару в мм, при даній температурі в °С							
	250	300	350	400	450	500	550	600
125	100	110	110	130	130	140	150	150
150	110	110	120	130	130	140	150	150
200	110	110	120	130	140	150	150	160
250	120	120	130	140	150	150	160	170
300	120	130	130	140	150	160	170	180
350	120	130	140	150	160	170	180	190
400	120	130	150	160	170	180	190	200
450	130	140	150	160	170	180	190	200
500	130	140	150	170	180	190	200	210
600	130	150	160	170	190	200	210	220
700	140	150	170	180	200	210	220	230
800	140	160	170	190	200	210	230	240
900	150	160	180	190	210	220	230	250
1000	150	170	180	200	210	220	240	250
Більше 1400 та плоскі поверхні	180	210	230	250	250	260	260	270

Слід зауважити, що за певних умов у тепловій ізоляції може спостерігатися явище теплового пробою, аналогічне до явища електричного пробою. У цьому випадку тепловий опір конструкції може зменшуватися в сотні разів. Для ізоляції на основі БСТВ це, як правило, пов'язано зі зміною механізму переносу тепла, а саме переходу від кондуктивного до конвекційного переносу. Таке явище спостерігається під час використання на об'єктах із великим перепадом температур виробів зі зниженою до $60 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ і менше густиною полотна.

Також, БСТВ отримане за допомогою методу вертикального роздуву повітрям має одну суттєву відмінність від волокна, отриманого за допомогою класичного дуплекс процесу. У першому випадку волокна хаотично орієнтовані в просторі й можуть легко відпресовуватися до необхідної густини. При дуплекс процесі волокна мають планарну орієнтацію й полотно має структуру «листяного тіста». Порожнини, що розділяють різні шари полотна є каналами для утворення конвекційних потоків, що сприяють тепловому пробою ізоляції.

Проведено порівняльний аналіз економічної ефективності застосування теплоізоляції з БТВ та БСТВ на високотемпературних трубопроводах. З отриманих результатів видно, що за наявної вартості енергоносіїв, ізоляція з БТВ не може зрівнятися за економічною ефективністю з ізоляцією з БСТВ. Цей ефект проявляється тим яскравіше, чим більша різниця температур між поверхнею, що ізолюється, та навколишнім середовищем та значно зростає в разі збільшення ціни на енергоносії.

Третій розділ присвячено розробці продуктів на основі спеціальним чином виготовлених базальтових супертонких волокон, що мають зменшений діаметр і довжину. Вони призначені для виконання робіт із вогнезахисту, тепло- та звукоізоляції об'єктів методом пневматичного укладання. Створений продукт має характерну особливість, що надає йому низку переваг і полягає в тому, що на відміну від усіх присутніх на ринку аналогів, волокна не піддаються процедурі грануляції.

Застосування методу пневматичного укладання має значні переваги перед ручним укладанням теплоізоляції. Насамперед це суттєво більша продуктивність праці, стабільно вища якість, низька вартість та менші терміни виконання робіт. Пневматичне укладання дає змогу заповнити будь-яку складну порожнину в стіні або в перекритті безперервним безшовним килимом із мінеральних волокон, які природним способом огортають розміщені в стіні труби, кабелі, електротехнічне та кліматичне обладнання та щільно прилягають до поверхонь каркасів. Дослідження показують, що в разі ручного укладання, навіть кваліфікованими робітниками, в обсязі утеплювача залишається не менше 4% порожнин, утворених швами, ділянками нещільного прилягання утеплювача до елементів конструкції та іншими дефектами. У холодну пору року по цих порожнинах відбувається інтенсивна конвекція повітря, що призводить до зниження ефективності укладеної ручним способом теплоізоляції в середньому на 50% в порівнянні з аналогічним шаром безшовної теплоізоляції, укладеної пневматичним укладачем.

Технологія пневматичного укладання волокна є повністю безвідходною. Будь-яка надмірна кількість видутого матеріалу може бути зібрана та використана повторно. Також показано, що БСТВ для пневматичного укладання, може служити основою для створення систем тепло-, звукоізоляції та вогнезахисту преміум класу в будівництві, транспортобудуванні та промисловості. Сукупність властивостей робить його використання обґрунтованим для зведення енергетично ефективних та екологічно безпечних каркасних будинків, безкаркасних будівель типу шале та, так званих, пасивних будинків.

Були розроблені теплоізоляційні суміші на основі гранульованої теплоізоляції з додаванням не гранульованих супертонких волокон. За рівномірного перемішування, добавлені супертонкі волокна заповнюють практично всі порожнечі між гранулами, а порожнечі, що залишилися займають значно менший об'єм та мають не системний характер. Блокування наскрізних каналів, виключає можливість утворення конвекційних потоків повітря по товщині ізоляції. Отримані ізоляційні суміші, володіють значно кращими теплоізоляційними, звукоізоляційними та вогнезахисними характеристиками, у порівнянні з їхніми гранульованими прототипами. На основі гранульованого теплоізоляційного матеріалу та не гранульованих супертонких волокон можна створювати суміші, що володіють новими унікальними властивостями, подібно до того, як це робиться при створенні композиційних матеріалів.

Тестування показало, що деякі з розроблених сумішей можуть використовуватися в ролі ефективного, екологічно та біологічно чистого субстрату для вирощування рослин методом гідропоніки.

Четвертий розділ роботи присвячено вивченню волокон базальтоподібного складу, модифікованих добавками, що містять діоксид або силікат цирконію. Для вирішення завдання отримання подібних модифікованих волокон нами використані нові енергоефективні одностадійні технології плавлення шихти в рамках методу перегрітих розплавів і роздуву його в супертонкі волокна без застосування дороговартісних живильників та філь'єр із дорогоцінних металів.

Вивчено вплив модифікуючої добавки на хімічну та температурну стійкість отриманих волокон. Готувалися суміші з різним ваговим вмістом $ZrSiO_4$. Плавку отриманих сумішей вдалося провести в діапазоні 10-50% вагового вмісту $ZrSiO_4$. Однак, вже починаючи з 40% концентрації $ZrSiO_4$, подача розплаву в головки роздуву ставала переривчастою, внаслідок його переохолодження в зоні випуску та сильного зростання в'язкості. Отримані



Рис. 3 – Процес утеплення металевобудинку, не гранульованою ізоляцією із БСТВ, методом вологого пневматичного укладання.

волокна з середнім діаметром 1.5 мікрон є абсолютно однорідними по будові і хімічному складу, поверхня гладка, без жодних каверн та напливів рис. 4.

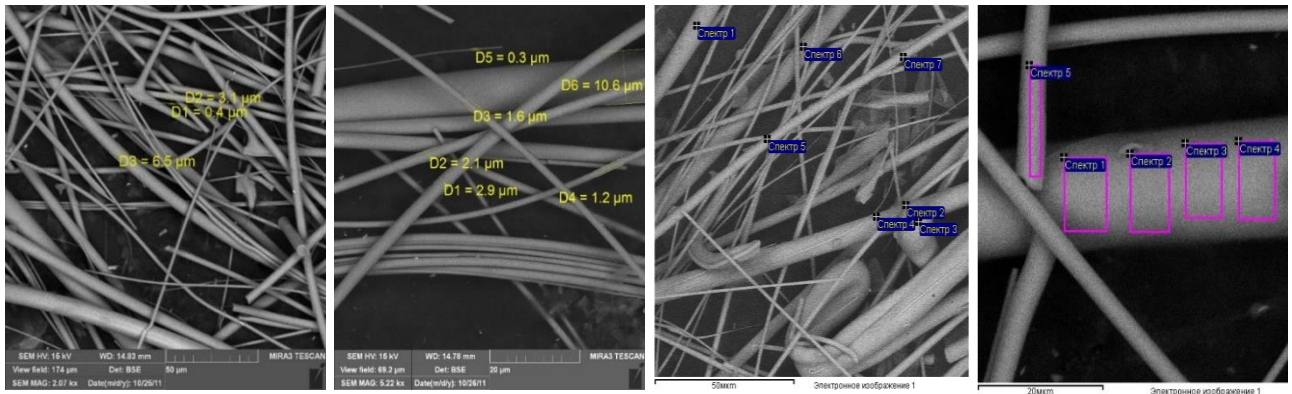


Рис. 4 – Структура супертонких штапельних волокон із розплавів гірських порід базальтоподібного складу з різним вмістом $ZrSiO_4$, отриманих методом перегрітих розплавів за температури плавлення $2600^{\circ}C$, продуктивність процесу – 90 кг/год.

Результати підтверджуються аналізом мікроморфології зразків волокон, отриманих на основі шихти з різним вмістом концентрату цирконію у вихідній сировині, та кількісним мікроаналізом спектрів, отриманих в областях, позначених на третьому фото з рис. 4.

Таблиця 3 – Вибірковий мікрозондовий аналіз складу штапельних волокон

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

Це кардинально відрізняється від ситуації, що спостерігалася під час використання електричної лабораторної печі з платино-родієвого сплаву, яка використовувалась в режимі емуляції роботи газової печі рис. 5. Внаслідок недостатньої температури плавлення, добавка присутня у вигляді значної кількості не розчинених мікроутворень. Помітно погіршуються показники міцності волокна, при дуже незначному покращенні хімічної стійкості.

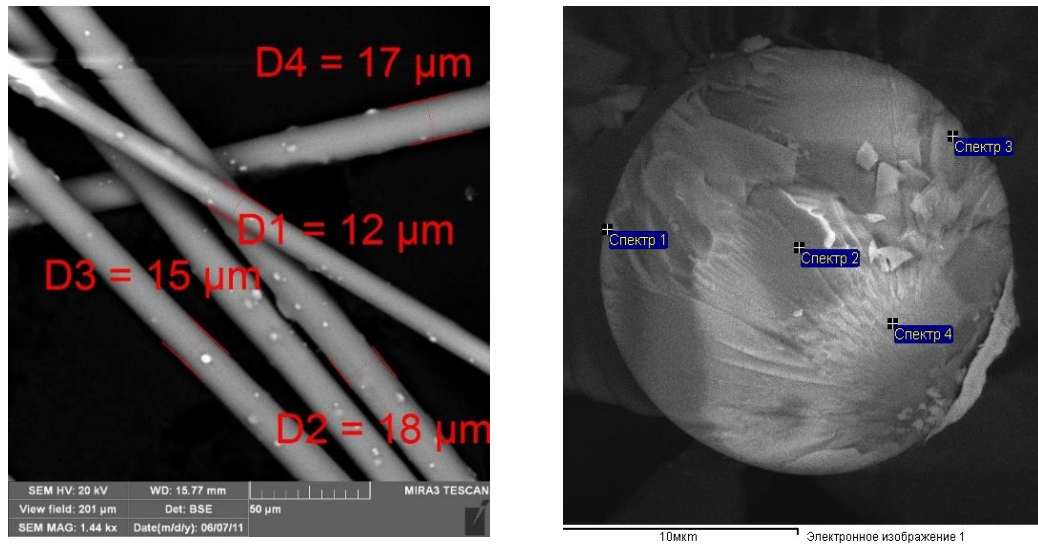


Рис. 5 – Поверхня та зріз неперервного волокна з розплавів гірських порід базальтоподібного складу, модифікованих 5-7% ZrO_2 . Температура плавлення шихти - $1600^\circ C$, витримка 24 години. Світлі включення та напливи на поверхні – непроплавлені мікрочастинки ZrO_2 .

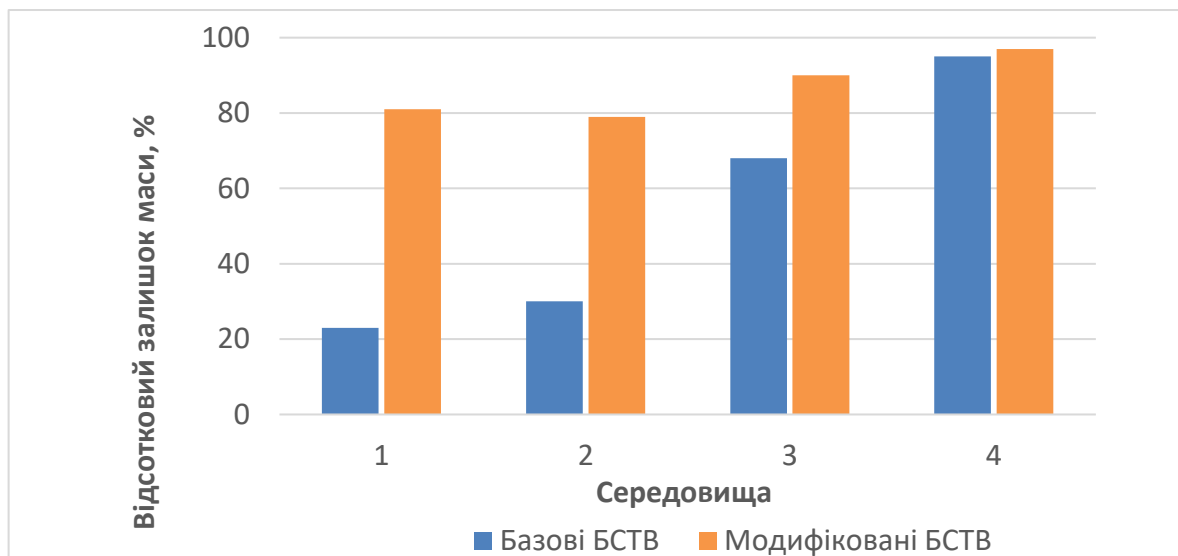


Рис. 6 – Відсотковий залишок маси волокон після перебування в: 1 – 2N NaOH (2 грам молі NaOH на літр розчину); 2 – 2N HCl; 3 – 0,5N NaOH; 4 – H_2O .

Результати виконаних досліджень вказують на значно вищу хімічну стійкість модифікованих волокон у порівнянні з їхнім прототипом. Дослідження поверхні синтезованих волокон показало, що структура волокон після перебування в агресивних середовищах практично не змінилася, оскільки тріщини та раковини на поверхні волокон не спостерігаються.

П'ятий розділ роботи присвячено вивченню нового різновиду армуючих мікронаповнювачів для композиційних матеріалів на основі подрібнених механічним способом мікро-, ультра- та супертонких мінеральних волокон.

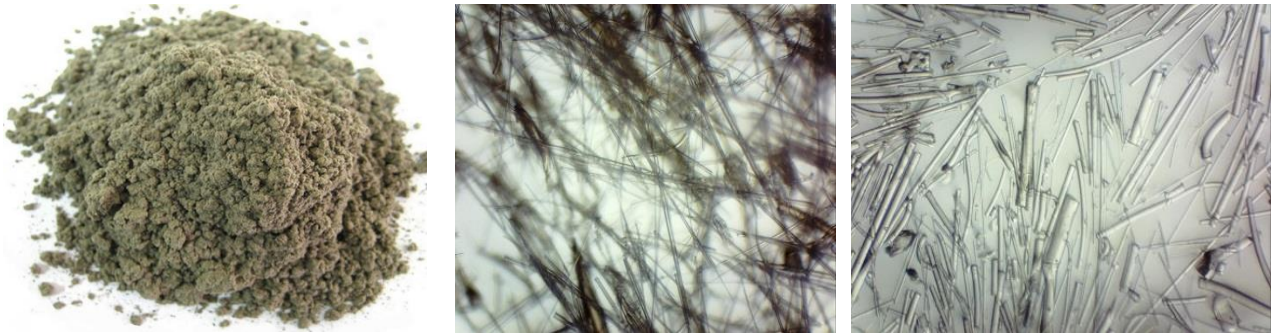


Рис. 7 – Мікронаповнювач на основі подрібненого БСТВ, та його вигляд під оптичним мікроскопом.

Таблиця 4 – Характерна довжина волокон різних типів наповнювачів, оптимізованих згідно з критерієм Келлі.

Назва мікронаповнювача	Середній діаметр волокон, мікрон (мк, μ)	Середня довжина волокон, мікрон (мк, μ)
Мікротонкий (БМТН)	< 0,6	< 75
Ультратонкий (БУТН)	0,6–1	9–125
Супертонкий (БСТН)	1–3	15–375



Рис. 8 – Характерний розподіл елементарних волокон за довжиною. Середнє значення довжини волокон 70 мікрон, максимум функції розподілу фібри за довжиною зосереджений у районі 55 мікрон.

Досліджено вплив базальтової мікрофібри на механічні властивості 3D-армованих композитів на основі деяких типів полімерних матриць, зокрема, епоксидних та політетрафторетиленових (ПТФЕ). Встановлено, що додавання мікрофібри позитивно впливає на міцність і зносостійкість композиційних матеріалів.

Таблиця 5 – Зносостійкість композитів на основі фторопласту 4, марка О (Ф4) та фторопласту 4МБ, марка П (4МБ), наповнених скляною (С) та базальтовою (Б) мікрофіброю

№ з/п	Склад композиту	Щільність ρ , г/см ³	Інтенсивність зношування $I \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Дж	Температура в місці тертя, після 3 годин випробувань, °С
1	Ф4 + С 15 %	2,248	15,19	170
2	Ф4+Б 3%	2,203	35,53	154
3	Ф4+Б 8%	2,233	7,05	155
4	Ф4+Б 10%	2,251	5,34	153
5	Ф4+Б 12%	2,266	6,71	172
6	Ф4+Б 15%	2,277	6,35	170
7	Ф4+Б 8%+4МБ 3%	2,234	31,70	142

З представлених даних зрозуміло, що зносостійкість композитів у разі вмісту БСТВ на рівні 10 мас.% краща, ніж у Ф4+С15%. Проте температура в зоні тертя все ж дає можливість стверджувати, що коефіцієнт тертя композитів Ф4+Б12%, Ф4+Б15% знаходиться на рівні композиту, наповненого скляним волокном, Ф4+С15%. При вмісті БСТВ 8 та 10 мас.% коефіцієнти тертя менші, ніж у Ф4+С15%, та зносостійкість вища у 2,25 та 2,85 рази відповідно. Під знаком питання залишається композиція 7, оскільки знос великий, а температура в зоні тертя найменша серед решти досліджуваних композитів.

Встановлено, що додавання мікрофібри позитивно впливає на міцність і зносостійкість композиційних матеріалів. Наведено цілу низку прикладів використання базальтової мікрофібри при виготовленні захисних покриттів, ремонтних сумішей, лопатей для гвинтокрилів та аеродинамічних труб.

Окремо розглянута можливість використання подрібнених відходів виробництва БСТВ у якості наповнювачів для композиційних матеріалів.

Шостий розділ роботи присвячено мікросферам із базальту. На основі методу перегрітих розплавів створена промислова енергоєфективна одностадійна технологія виготовлення мікросфер із базальту та наведена блок-схема відповідної технологічної лінії.

Виконано порівняльний аналіз властивостей мікросфер із базальту, вапняно-натрійового (а-скло) та алюмоборосилікатного (е-скло) скла, що демонструє системні переваги продукції на основі базальту. Надано опис основних сфер потенційного використання базальтових мікросфер, та наведено приклади використання базальтових мікросфер для створення абразивостійких та антиковзних покриттів для металевих та бетонних поверхонь.

Під час виготовлення високоякісних композиційних виробів методами порошкової металургії, зокрема, інжекційним пресуванням або ж литтям під тиском виникає проблема визначення допустимих ступенів наповнення вихідних сумішей. Це зумовлено впливом ступеня наповнення на в'язкість течії в системі сполучна-наповнювач. Дана проблема зазвичай пов'язана з необхідністю зменшення силових навантажень і витрат часу під час формування виробів із

сукупністю необхідних експлуатаційних параметрів. Ключ до вирішення обох зазначених завдань лежить в умінні передбачити те значення щільності упаковки включень, яке допускає в'язку течію під час заповнення форми, що відповідає конфігурації композиційного виробу.

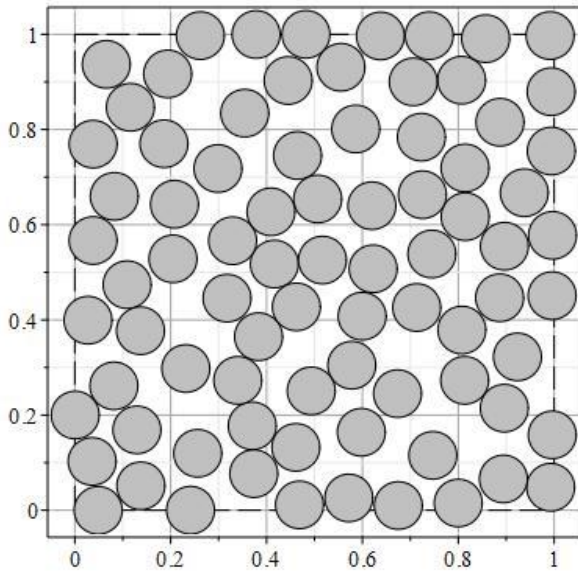
Задача досліджувалася для окремого випадку сумішей, отриманих на основі в'язких полімерних матриць, що рівномірно наповнені, наприклад, скляними або базальтовими мікросферами одного розміру. Зокрема, вивчалися граничні значення коефіцієнтів наповнення перспективних сумішей, придатних для застосування при формуванні високоякісних композиційних виробів методом лиття під тиском. Відомо, що для цих потреб необхідне приготування рівномірно наповнених мікросферами сумішей, які володіють достатньо низькою в'язкістю. На основі широко відомої аналогії в колективній поведінці зволоженої системи базальтових мікросфер та системи рідина-газ, сформульовано та обґрунтовано припущення про критичне зростання в'язкості систем рідина-мікросфери при виникненні ближнього порядку у розташуванні мікросфер, а необхідні властивості характерні для системи сфер, котрі абсолютно хаотичним чином розподілені в об'ємі матриці так, що відсутній як дальній, так і ближній порядок в їх розташуванні. Також може бути відсутня й контактна взаємодія між ними. Поява ближнього порядку є ознакою систем, що знаходяться в рідкому стані для якого притаманна значно більша в'язкість ніж для систем у газоподібному стані.

Досліджено задачу про знаходження ступеня максимального хаотичного наповнення простору сферами однакового діаметру. Встановлено, що ступінь максимального хаотичного заповнення простору сферами одного діаметру не залежить від величини діаметру сфер, а визначається лише розмірністю простору.

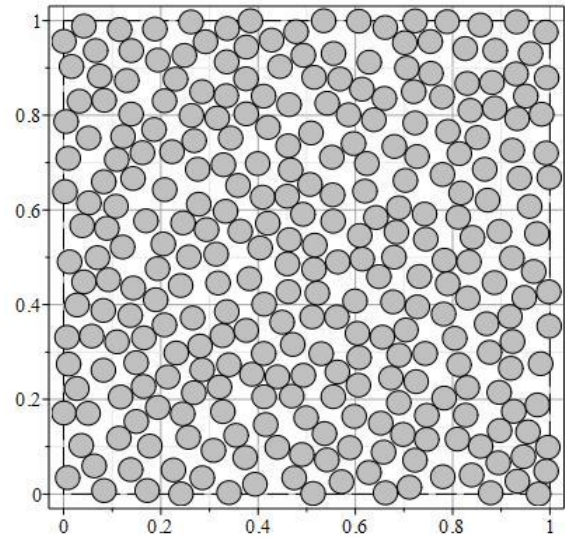
Виконана графічна візуалізація 2-d і 3-d випадкових упаковок максимальної щільності, отриманих із застосуванням методу Монте-Карло.



Рис. 9 – Несортовані за розміром та формою базальтові мікросфери, виготовленні методом індукційної плавки.

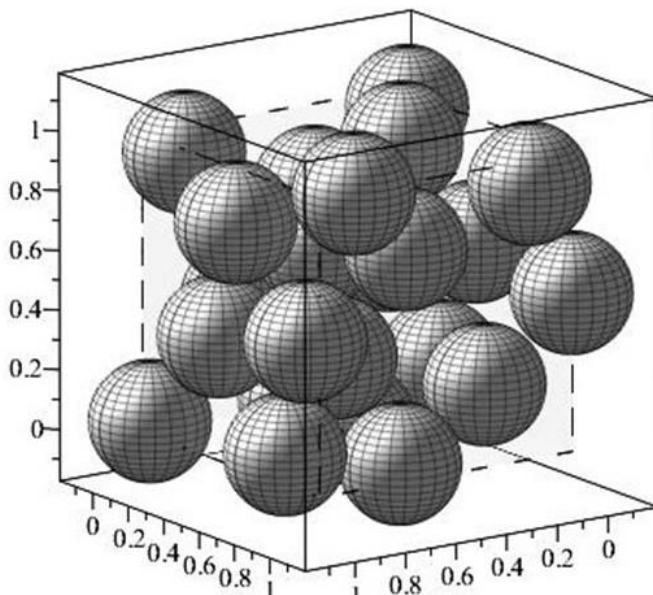


A: $d=0.1$, $N(d)=81$, $\Phi=0.526$.

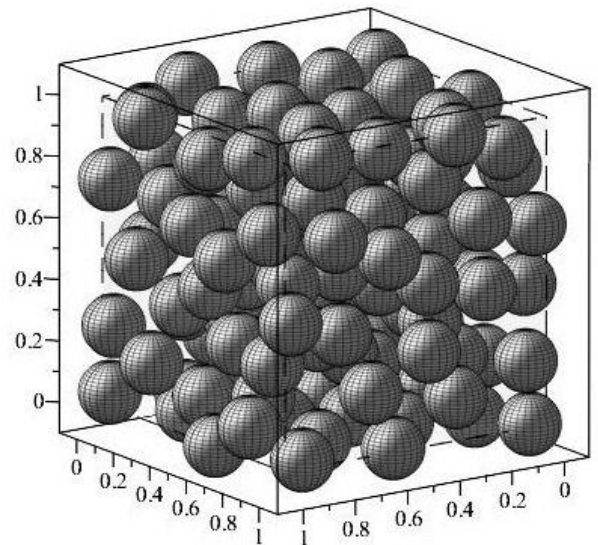


B: $d=0.05$, $N(d)=297$, $\Phi=0.529$.

Рис. 10 – Максимальне хаотичне наповнення одиничного квадрата дисками діаметром А: $d=0.1$, В: $d=0.05$ ($M = 5 \cdot 10^6$).



A: $d=0.4$, $N(d)=23$, $\Phi=0.281$.



B: $d=0.2$, $N(d)=127$, $\Phi=0.308$.

Рис. 11 – Максимальне хаотичне наповнення одиничного кубу мікросферами діаметром А: $d=0.4$, В: $d=0.2$ ($M = 5 \cdot 10^6$).

Дослідження цієї задачі дали змогу сформулювати рекомендації з приготування сумішей на основі полімерних матриць та базальтових мікросфер, які придатні для формування композиційних виробів методом лиття під тиском. На основі фізичної аналогії між хаотичною упаковкою і газовою фазою, висунуто обґрунтоване припущення, що склади, придатні для отримання якісних композиційних виробів методом лиття під тиском, не повинні мати ступінь наповнення, більшу ніж 0.359, що відповідає максимальній щільності хаотичної упаковки в тривимірному просторі.

ВИСНОВКИ

Новітні технології високотемпературної індукційної плавки базальту дають можливість отримувати високоякісні повністю гомогенізовані та аморфні продукти з однокомпонентної базальтової сировини. Підсумовуючи результати виконаних досліджень з оптимізації процесів виробництва та використання в різноманітних галузях волокон, мікрофібри та мікросфер з гірських порід андезито-базальтової групи, що викладені в дисертаційній роботі, можна зробити наступні висновки:

1. На основі аналізу послідовності фазових переходів, що спостерігаються в процесі плавлення складних гетерогенних структур, вперше сформульовано основні принципи методу перегрітих розплавів, який дозволяє отримувати високоякісний повністю гомогенізований розплав гірських порід андезито-базальтової групи. Підвищення температури плавлення базальту дозволило позбутися навіть мінімальних домішок мікрокристалічних включень тугоплавких порід, що можуть входити до складу базальтової сировини. При переробці такого розплаву в волокна або мікросфери отримуються вироби, що на 100% мають аморфну структуру. Це особливо важливо для виготовлення високоякісних базальтових неперервних та штапельних волокон.

2. Розроблено метод оцінки економічної ефективності використання теплоізоляції з базальтового супертонкого волокна на трубопроводах перегрітого пару, який дозволив розрахувати та скласти таблиці рекомендованих товщин теплоізоляції в залежності від діаметру трубопроводу та температури носія. Ці таблиці стали основою для прийняття внутрішньо-корпоративного стандарту виконання теплоізоляційних робіт для ряду вітчизняних підприємств;

3. Метод перегрітих розплавів дозволив отримувати полотна хаотично орієнтованих базальтових супертонких волокон зі зменшеними діаметром та довжиною. Такі волокна виявилися придатними для високопродуктивного механічного укладання систем теплоізоляції та вогнезахисту за допомогою пневматичних пристроїв;

4. Встановлено можливість модифікації базальтових волокон силікатом цирконію. Метод перегрітих розплавів дозволяє отримувати гомогенні аморфні волокна з базальтового скла, модифікованого силікатом цирконію, котрі демонструють значно кращу хімічну стійкість в кислих та лужних середовищах у порівнянні з базовими базальтовими волокнами. Зокрема, отримані волокна демонструють хімічну стійкість, достатню для використання в якості армуючих елементів бетонів;

5. Створено новий тип мікронаповнювачів на основі подрібнених механічним способом базальтових супертонких волокон. Ці мікронаповнювачі виявилися надзвичайно ефективними для 3-D армування композиційних матеріалів на основі полімерних та металевих матриць. Також додавання базальтової мікрофібри виявилось надзвичайно ефективним для збільшення зносостійкості композиційних матеріалів, зокрема на основі ПТФЕ. На основі критерію Келлі встановлено ефективні граничні значення довжин мікрОВОЛОКОН в залежності від їх діаметру. Використання базальтової мікрофібри дозволило

створити високоякісні захисні покриття для металевих та бетонних поверхонь, а також ремонтні суміші для ліквідації пошкоджень бетону та асфальтобетону. Ці продукти знайшли використання для ремонту злітно-посадкових смуг аеропортів, експрес ремонту невеликих пошкоджень асфальтобетонних покриттів автомагістралей, облаштування заїздів в підземні гаражі, виконання ремонтних робіт елементів залізобетонних мостів та гідроспоруд;

6. На основі методу перегрітих розплавів створено високопродуктивну одностадійну технологію виготовлення суцільних базальтових мікросфер з діаметром від 30 до 1500 мкм. Отримані мікросфери демонструють суттєво кращі механічні властивості, теплову та хімічну стійкість, а також зносостійкість у порівнянні з присутніми на ринку продуктами з е-скла. Вказані мікросфери були використанні в якості мікронаповнювача для виготовлення зносостійких композиційних матеріалів на основі полімерних та металевих матриць. Також базальтові мікросфери можуть знайти широке застосування в нафтогазовій промисловості в якості розклинюючих елементів - проппантів, а також домішок до бурових розчинів;

7. Досліджена задача про знаходження ступеня максимального хаотичного наповнення простору сферами однакового діаметру. Встановлено, що ступінь максимального хаотичного заповнення простору сферами одного діаметру не залежить від величини діаметру сфер, а визначається лише розмірністю простору. Дослідження цієї задачі дозволило сформулювати та обґрунтувати рекомендації по приготуванню сумішей на основі полімерних матриць та базальтових мікросфер, які придатні для формування композиційних виробів методом лиття під тиском;

8. Отримано та досліджено зразки композиційних матеріалів на основі базальтових мікросфер та полімерних матриць. Методом вакуумного спікання отримано зразки композиційних матеріалів на основі алюмінієвих та бронзових сплавів та базальтових мікросфер. Відзначено, що нагрів базальтових мікросфер до температур спікань порошків металу і як наслідок цього рекристалізація базальту, з якого складаються мікросфери, не погіршує, а навіть покращує властивості базальтових мікросфер. Цей факт кардинально відрізняє поведінку мікронаповнювачів у вигляді базальтових мікросфер від волокнистих мікронаповнювачів та суттєво розширює області температурного використання композитів, наповнених базальтовими мікросферами у порівнянні з аналогами, наповненими базальтовими волокнами.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ, ЯКІ ВІДОБРАЖАЮТЬ ОСНОВНІ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Zubko E. I., **Zubko Y. E.** Maximum Possible Densities of Random Sphere Packing Within the Composite. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2019. Vol. 58, No 3–4. P. 133–139. (Springer Science, індексується Web of Science та SCOPUS, режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00056-1>). (Особистий внесок здобувача: написання та налагодження програми по знаходженню ступеню

максимального хаотичного заповнення простору мікросферами однакового радіусу, графічна візуалізація результатів розрахунків, участь у написанні статті.).

2. Старченко С. І., Доманцевич Н. І., **Зубко Ю. Є.** Перспективний базальтовий композит. *Вісник Львівської комерційної академії (серія товаровознавча)*. 2015. №15. С. 28–32. (Режим доступу: <http://journals-lute.lviv.ua/index.php/visnyk-tech/issue/view/28/28>). (Особистий внесок здобувача: Підготовка подрібнених базальтових волокон для наповнення композиту, участь в проведенні тестів на зносостійкість, участь у написанні статті.).

3. Есипов В. Г., Зубко Е. И., **Зубко Ю. Е.**, Гриценко А. С., Олейник Д. М. Анализ экономической эффективности применения теплоизоляции из базальтового супертонкого волокна. *Будівельне виробництво*. Київ, 2010. №52. С. 66–68. (Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/buvu_2010_52_17). (Особистий внесок здобувача: написання програми для підрахунку та порівняння економічної ефективності застосування теплоізоляції із БСТВ та БТВ, участь у написанні статті.).

4. Zubko Ye., **Zubko Yu.** Basalt fibers produced from high temperature melt. Patent No. : US 9, 771,294 B1. United States: Int. Cl. C03B5/02, C03B37/04. U.S. Cl. C03B5/021, C03B37/04. priority date 21.04.2016, publication date 26.08.2017. 17 p. (Режим доступу: <https://patents.google.com/patent/US9771294B1/en>).

5. Есипов В. Г., Зубко Е. И., **Зубко Ю. Е.**, Гриценко А. С., Современная технология выполнения теплоизоляционных работ в строительстве и промышленности путем пневматической укладки базальтового супертонкого волокна «MAGMAWOOL». *Будівельне виробництво*. Київ. 2009. № 50. С. 56–57. (Особистий внесок здобувача: участь в апробації технології на об'єктах будівництва, зокрема при утепленні дерев'яно-каркасних споруд та будинків на основі легких сталевих конструкцій, участь у написанні статті.).

НАУКОВІ ПРАЦІ, ЯКІ ЗАСВІДЧУЮТЬ АПРОБАЦІЮ МАТЕРІАЛІВ ДИСЕРТАЦІЇ:

6. Zubko Ye., **Zubko Yu.** Maximum Possible Densities of Random Sphere Packing within the Composite. *SCON 2nd International Conference on Materials Science & Nanotechnology* : Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications (Amsterdam, 18-19 Nov. 2019). Amsterdam, 2019. P. 96. (Особистий внесок здобувача: написання та налагодження програми по знаходженню ступеню максимального хаотичного заповнення простору мікросферами однакового радіусу, графічна візуалізація результатів розрахунків, участь у написанні статті.).

7. Зубко Є. І., **Зубко Ю. Є.** Технологічна лінія для виготовлення аморфних мінеральних мікронаповнювачів для армування композиційних матеріалів. *Інтелектуальний продукт вчених і винахідників Прикарпаття* : щорічний каталог VII випуск – Довід. вид. / за ред.: Б. І. Середюка, В. В. Поповича. Івано-Франківськ, 2016. С. 162–164. (Особистий внесок здобувача: участь в розробці

блок-схеми установки та в модернізації пристрою волокнутворення, участь у написанні статті.).

8. Старченко С. І., Доманцевич Н. І., **Зубко Ю. Є.** Композити на базі ПТФЕ і супертонкого базальтового волокна. *Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта* : матеріали II міжнар. наук.-практ. інтер.-конф. (м. Полтава, 25–26 бер. 2015 р). Полтава, 2015. С. 74–77. (Особистий внесок здобувача: Підготовка подрібнених базальтових волокон для наповнення композиту, участь в проведенні тестів на зносостійкість, участь у написанні статті.).

9. Чувашов Ю. Н., Горбачев Г. Ф., Ященко О. М., Зубко Е. И., **Зубко Ю. Е.**, Фомичев А. А., Черюканов С. Д., Скорик Н. А. Цирконийсодержащие волокна на основе горных пород базальтоподобного состава. *Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья* : доклады XI Всерос. науч.-практ. конф., (Бийск, 6–8 июн. 2012 г.). Бийск, 2012. С. 14–17. (Особистий внесок здобувача: одержання скла та супертонких волокон модифікованих $ZrSiO_4$, проведення досліджень, участь у написанні статті.).

10. Божко В. И., Дидук И. И., Горбачова Л. О., Кузьменко Е. С., Ященко О. М., Чувашов Ю. М., **Зубко Ю. Е.** Композиционные материалы на основе наполнителей из горных пород и силикатосодержащих отходов. *Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья* : доклады XI Всерос. науч.-практ. конф., (Бийск, 6–8 июн. 2012 г.). Бийск, 2012. С. 101–104. (Особистий внесок здобувача: відбір та підготовка відходів виробництва БСТВ, придатних для використання у якості наповнювачів композиційних матеріалів, участь у написанні статті.).

11. Зубко Е. И., **Зубко Ю. Е.**, Есипов В. Г., Фомичев А. А., Лесков С. П. Изоляционные смеси на основе гранул и не гранулированных супертонких волокон. *Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья* : доклады XI Всерос. науч.-практ. конф., (Бийск, 6–8 июн. 2012 г.). Бийск, 2012. С. 32–34. (Особистий внесок здобувача: участь в роботі по підготовці та тестуванні сумішей, участь у написанні статті.).

12. Губарев С. А., Кравченко А. Ю., Зубко Е. И., **Зубко Ю. Е.**, Есипов В. Г., Фомичев А. А. Использование базальтовых супертонких волокон в качестве выдувной изоляции в зданиях из легких стальных конструкций. *Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья* : доклады XI Всерос. науч.-практ. конф., (Бийск, 6–8 июн. 2012 г.). Бийск, 2012. С. 35–37. (Особистий внесок здобувача: участь у роботі по впровадженню методів сухого та вологого пневматичного укладання на будівельних об'єктах з легких сталевих конструкцій, участь у написанні статті.).

13. Зубко Е. И., **Зубко Ю. Е.**, Есипов В. Г., Олейник Д. Н., Фомичев А. А. Системы теплоизоляции и огнезащиты на основе базальтового супертонкого волокна «MAGMAWOOL» для пневматической укладки. *Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья* : доклады X Всерос. науч.-практ. конф., (Белокуриха, 26–28 мая 2010 г.). Бийск, 2010. С.

60–64. *(Особистий внесок здобувача: участь в розробці матеріалу та його впровадженні на об'єктах каркасного будівництва, написанні статті.)*

НАУКОВІ ПРАЦІ, ЯКІ ДОДАТКОВО ВІДОБРАЖАЮТЬ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ:

14. Технологічна лінія для виготовлення аморфних та мікрокристалічних мінеральних мікросфер з шихти мінеральних порід: пат. 118096 Україна: МПК С03В5/02, С03В7/00, С03В18/00, С03В25/00. № 201700221; заявл. 06.01.2017; опубл. 25.07.2017, Бюл. № 14. 4 с.

15. Армуючі мікронаповнювачі для композиційних матеріалів на основі подрібнених мікро-, ультра- та супертонких мінеральних волокон: пат. 114719 Україна: МПК С03В37/00. № 201611069; заявл. 03.11.2016; опубл. 10.03.2017, Бюл. №5. 4 с.

16. Технологічна лінія для виготовлення аморфних мінеральних мікронаповнювачів для армування композиційних матеріалів: пат. 113693 Україна: МПК В81В7/00. № u 201608183; заявл. 25.07.2016; опубл. 10.02.2017, Бюл. №3. 4 с.

17. Теплоізоляційна суміш: пат. 69990 Україна: МПК Е04С2/10, Е04Г15/00. № 201112476; заявл. 24.10.2011; опубл. 25.05.2012, Бюл. №10. 4 с.

18. Теплоізоляційна суміш: пат. 69989 Україна МПК Е04С2/10, Е04Г15/00. № 201112475; заявл. 24.10.2011; опубл. 25.05.2012, Бюл. №10. 4 с.

АНОТАЦІЯ

Зубко Ю.Є. Оптимізація процесів виробництва та використання волокон, мікрофібри та мікросфер, отриманих методом перегрітих розплавів базальту. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Київ, 2021.

На основі методу перегрітих розплавів створено енергоефективну одностадійну промислову технологію отримання високоякісних базальтових мікро продуктів у вигляді штапельних і неперервних волокон, мікрофібри та мікросфер.

Досліджено використання розроблених продуктів для виробництва композиційних виробів на основі деяких полімерних та металевих матриць. Розв'язано задачу про максимально можливе хаотичне наповнення простору сферами однакового радіусу, що дало змогу надати рекомендації щодо оптимальної концентрації мікросфер у сумішах, придатних для виготовлення композиційних виробів методом лиття під тиском.

На основі виготовленого спеціальним способом супертонкого волокна розроблено матеріал, придатний для виконання теплоізоляційних робіт високопродуктивним методом пневматичного укладання.

Показано ефективність методу перегрітих розплавів при виробництві волокон із базальту, модифікованого силікатом цирконію. Встановлено, що такі волокна мають значно кращу хімічну стійкість, як у лужному, так і в кислому середовищі в порівнянні з не модифікованими волокнами.

Наведено численні приклади практичного використання розроблених продуктів.

Ключові слова: базальт, базальтові волокна, базальтові мікросфери, базальтова мікрофібра, базальтові мікронаповнювачі, базальтовий ровінг, теплоізоляційні матеріали, індукційна плавка.

АННОТАЦІЯ

Зубко Ю.Е. Оптимизация процессов производства и использования волокон, микрофибры и микросфер, полученных методом перегретых расплавов базальта. - Квалификационная научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, Киев, 2021.

На основе метода перегретых расплавов создана энергоэффективная одностадийная промышленная технология получения высококачественных базальтовых микропродуктов в виде штапельных и непрерывных волокон, микрофибры и микросфер.

Исследовано использование разработанных продуктов для производства композиционных изделий на основе некоторых полимерных и металлических матриц. Решена задача о максимально возможном хаотическом наполнении пространства сферами одинакового радиуса, что позволило выработать рекомендации по оптимальной концентрации микросфер в смесях, пригодных для изготовления композиционных изделий методом литья под давлением.

На основе изготовленного специальным способом супертонкого волокна разработан материал, пригодный для выполнения теплоизоляционных работ высокопроизводительным методом пневматической укладки.

Показана эффективность метода перегретых расплавов при производстве волокон из базальта, модифицированного силикатом циркония. Показано, что такие волокна имеют значительно лучшую химическую стойкость, как в щелочной, так и в кислой среде по сравнению с не модифицированными волокнами.

Приведены многочисленные примеры практического использования разработанных продуктов.

Ключевые слова: базальт, базальтовые волокна, базальтовые микросферы, базальтовая микрофибра, базальтовые микронаполнители, базальтовый ровинг, теплоизоляционные материалы, индукционная плавка.

SUMMARY

Zubko Yu.E. Optimization of production processes and use of fibers, microfiber and microspheres obtained by superheated basalt melts. - Qualified scientific work on the rights of the manuscript.

The PhD thesis for scientific degree of the Candidate of Technical Sciences in the specialty 05.02.01 – material science. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

The presented thesis is devoted to the creation of energy-efficient single-stage industrial technology based on the superheated melt method to produce high-quality basalt micro products in the form of staple and continuous fibers, microfibers and microspheres. The peculiarities of technological processes of obtaining these products and some composite materials based on them have been studied.

The method of superheated melts involves overheating of the basalt melt to a temperature of 2300–2600 °C, which significantly exceeds the temperature inside the gas bath furnace. This high-temperature melting mode allows to significantly improve the homogenization of the melt at the outlet of the melting furnace and to achieve complete (100%) amorphous of basalt products obtained by processing this melt.

The modeling of the thermal insulation process of external high-temperature pipelines and units is made taking into account the temperature dependence of the thermal conductivity of the fiber. The average ambient temperature and average wind speed in Ukraine are also taken into account. On the basis of the calculations, tables of recommended thicknesses of thermal insulation depending on the temperature of the carrier and the diameter of the pipeline are compiled. These tables can be used in the development of internal corporate energy saving standards for enterprises in the chemical and energy industries of Ukraine.

The technology of manufacturing a special type of basalt super-thin fiber (BSTF) with an average fiber diameter of 1-1.5 microns has been developed, which has a reduced fiber length and can be used for pneumatic blowing without granulation. This made it possible to create effective methods of heat, sound insulation and fire protection of houses made on the basis of wood frame or light steel frame. The developed material showed high insulation efficiency, which significantly exceeds the results obtained with traditional thermal insulation materials.

The technology of production basalt super-thin fiber modified with zirconium silicate has been developed. Studies have shown that such a fiber exhibits significantly higher chemical stability in alkaline and acidic media compared to baseline samples. It can be used in thermal insulation works in chemical production, for concrete reinforcing, creating highly effective protective coatings for concrete and metal structures and for fire protection systems.

The technology of production of microfillers for composite materials based on mechanically ground super-thin basalt fiber has been developed. These microfillers have found practical application for use in polymer matrices based on epoxy resin, high- and low-pressure polyethylene and polypropylene, polyester resin, and polyvinyl chloride. The obtained composite materials are characterized by high moisture and

chemical resistance, abrasion wear resistance and improved mechanical properties compared to the glass-filled analogues. Porous composite materials based on basalt microfiber and aluminum-titanium matrices have been also obtained.

One-stage technology for producing basalt microspheres with a diameter of 30–1500 microns has been developed. These microspheres are characterized by improved mechanical properties over e-glass based microspheres. They can be used both in the industry of composite materials and in other industries. In particular, the basalt microspheres have shown improved compression test results and can be used as a proppant for hydrocarbon production by hydraulic fracturing and as a drilling solution additive.

The high wear resistance of basalt microspheres makes it possible to consider them as a promising material for shot blasting of metal casting. Basalt microspheres are also an extremely promising material in the manufacture of composite materials with metal matrixes based on aluminum and bronze alloys. Unlike glass microspheres, glass and basalt fibers, the mechanical properties of which deteriorate when heated to the melting point of aluminum as a result of the recrystallization process, the basalt microspheres demonstrate the opposite effect. After recrystallization, the basic mechanical parameters of the microspheres are improved.

The process of preparation of mixtures from basalt microspheres and polymeric binder suitable for the manufacture of composite products by injection molding has been explored. It is shown that in the case of microspheres of the same diameter, the volume filling of such mixtures should not exceed 0.359. The obtained result is universal because it does not depend on the diameter of the microspheres which are used.

The influence of basalt microfiber on the wear resistance of PTFE-based composite has been studied. The higher efficiency of the developed microfiller in comparison with analogues on the basis of glass and carbon fibers is shown. A similar increase in wear resistance is observed for materials filled with basalt microspheres.

Composite materials based on basalt microfillers demonstrate high efficiency in the creation of repair and protective mixtures for reinforced concrete and metal structures, including those located in the area of direct contact with water.

All methods and technologies proposed in the paper involve the use of environmentally friendly natural raw material in the form of crushed stone rocks of the andesite-basalt group. Most of these products are suitable for secondary use and disposal by application in the form of fillers for composite materials based on polymers and concretes. Examples of such utilization are given in the work.

In the process of melting the raw materials there is no combustion of hydrocarbons, so the developed technology does not involve emissions of carbon dioxide into the atmosphere. The round-the-clock operation of the developed technological lines is well adapted for the use of electricity from renewable sources such as hydro, wind and solar energy.

Keywords: basalt fibers, basalt microspheres, basalt microfiber, basalt microfillers, basalt roving, thermal insulation materials, induction melting.