

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Зубко Юрій Євгенович

УДК 666.1; 553.2

ДИСЕРТАЦІЯ

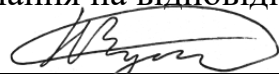
**ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВА ТА ВИКОРИСТАННЯ
ВОЛОКОН, МІКРОФІБРИ ТА МІКРОСФЕР, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ
ПЕРЕГРІТИХ РОЗПЛАВІВ БАЗАЛЬТУ**

Спеціальність 05.02.01 – матеріалознавство

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


Ю.Є. Зубко
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник Штерн Михайло Борисович, доктор технічних наук, член-
кореспондент НАН України

Київ – 2021

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» (13 – Механічна інженерія). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Київ. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Київ, 2021.

Представлена дисертаційна робота присвячена розробці та вивченню технологічних процесів отримання базальтових волокон, базальтових мікросфер та деяких композиційних матеріалів на їх основі. На базі запропонованого автором методу перегрітих розплавів були вивчені процеси одностадійного отримання базальтового супертонкого волокна та мікронаповнювача для композиційних матеріалів на його основі – базальтової мікрофібри.

Метод перегрітих розплавів передбачає нагрівання базальтового розплаву до температури 2300–2600° С, що значно перевищує температуру всередині газової ванної печі. Такий високотемпературний режим плавлення дозволяє суттєво покращити гомогенізацію розплаву на виході з плавильної печі та досягнути повної (100%) аморфності базальтових виробів, що отримані в результаті переробки цього розплаву. В роботі аналізуються ключові моменти та перспективи методу перегрітих розплавів для отримання високоякісних базальтових продуктів, зокрема, базальтових супертонких і тонких волокон, базальтової мікрофібри, мікросфер та неперервних волокон.

В роботі здійснено моделювання процесу теплоізоляції зовнішніх високотемпературних трубопроводів та агрегатів з урахуванням залежності коефіцієнту теплопровідності волокна від температури. Також у процесі моделювання враховані середня температура зовнішнього середовища, та

середня швидкість вітру. На основі проведених розрахунків складені таблиці рекомендованих товщин теплоізоляції в залежності від температури носія та діаметру трубопроводу. Ці таблиці можуть бути використані під час розробки внутрішніх корпоративних стандартів по енергозбереженню для підприємств хімічної та енергетичної галузей України.

Розроблена технологія виготовлення спеціального типу базальтового супертонкого волокна (БСТВ) з середнім діаметром волокон 1–1.5 мікрона, що має зменшену довжину волокон та може бути використане для пневматичного укладання без грануляції. Це дозволило створити ефективні методи теплозвукоізоляції та вогнезахисту каркасних будинків, виготовлених на основі дерев'яних або легких сталевих конструкцій. Розроблений матеріал показав високу ізоляційну ефективність, що помітно перевищує результати отримані з допомогою традиційних теплоізоляційних матеріалів.

Розроблена технологія отримання базальтового супертонкого волокна, модифікованого силікатом цирконію. Вона дозволила отримувати повністю аморфні зразки скла з 50% ваговою концентрацією $ZrSiO_4$ та зразки супертонких волокон та мікросфер з 40% концентрацією $ZrSiO_4$.

Досліджено властивості волокон з базальту, модифікованого силікатом цирконію. Такі вироби демонструють суттєво більшу хімічну стійкість як у лужному, так і в кислотному середовищі у порівнянні зі зразками з немодифікованого базальту.

Модифіковані супертонкі волокна можуть бути використані під час виконання теплоізоляційних робіт в умовах хімічних виробництв. Крім того, подібний матеріал може бути використаний в якості одного з компонентів для систем вогнезахисту.

Модифіковані волокна демонструють гарні перспективи для армування бетону на базі портландцементу, а також для створення високоефективних захисних покриттів для бетонних та металевих конструкцій.

Розроблено технологію отримання мікронаповнювачів для композиційних матеріалів на основі подрібненого механічним способом

базальтового супертонкого волокна. Ці мікронаповнювачі знайшли практичне застосування для використання в полімерних матрицях на основі епоксидної смоли, поліетилену та поліпропілену високого та низького тиску, поліестерової смоли, та полівінілхлориду. Отримані композиційні матеріали характеризуються підвищеною волого- та хімічною стійкістю, абразивною стійкістю та покращеними механічними властивостями в порівнянні з аналогами, наповненими скляними волокнами. Також отримані пористі композиційні матеріали на основі базальтової мікрофібри та алюміній-титанових матриць.

Розроблена одностадійна технологія отримання базальтових мікросфер з діаметром від 30 до 1500 мікрон. Ці мікросфери характеризуються покращеними механічними властивостями в порівнянні з мікросферами на основі е-скла. Вони можуть бути використані, як в індустрії композиційних матеріалів так і в інших галузях промисловості. Зокрема базальтові мікросфери показали покращені результати випробувань на стискання, та можуть бути застосовані як розклинюючий елемент під час добування вуглеводнів методом гідравлічного розриву пласту, а також в якості добавки до бурових розчинів.

Висока зносостійкість базальтових мікросфер дозволяє розглядати їх, як перспективний матеріал для дробоструменевого очищення металевих литва. Також базальтові мікросфери є надзвичайно перспективним наповнювачем при виготовленні композиційних матеріалів з металевими матрицями на основі алюмінієвих та бронзових сплавів. На відміну від скляних мікросфер, скляних та базальтових волокон механічні властивості яких погіршуються при нагріванні до температури плавлення алюмінію внаслідок процесу рекристалізації, базальтові мікросфери демонструють протилежний ефект. Після рекристалізації, основні механічні параметри базальтових мікросфер помітно покращуються. Розроблена технологія дозволяє організовувати одностадійне багатотоннажне промислове виробництво базальтових мікросфер.

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 рідин-мікросфери при виникненні ближнього порядку у розташуванні мікросфер.

Досліджено процес підготовки сумішей із базальтових мікросфер та полімерного в'язучого, придатних для виготовлення композиційних виробів методом литва під тиском. За допомогою методу Монте-Карло виконана оцінка граничного ступеня хаотичного заповнення композиту сферами однакового діаметру. Показано, що у випадку мікросфер однакового діаметру ступінь об'ємного наповнення таких сумішей не повинен перевищувати 0.359. Отриманий результат є універсальним, оскільки не залежить від діаметру мікросфер що використовуються.

Запропоновані в дисертації мікронаповнювачі є надзвичайно ефективними для збільшення абразивної зносостійкості композиційних матеріалів виготовлених на їх основі. У роботі досліджено вплив базальтової мікрофібри на зносостійкість композиту на основі ПТФЕ. Показана більш висока ефективність розробленого мікронаповнювача в порівнянні з аналогами на основі скляних та вуглецевих волокон.

Аналогічне зростання зносостійкості спостерігається і для матеріалів, наповнених базальтовими мікросферами. Базальтові мікронаповнювачі демонструють високу ефективність при використанні в композиційних ремонтних та захисних сумішах для залізобетонних та металевих споруд, у тому числі, розташованих в зоні безпосереднього контакту з водою.

Усі методи та технології, запропоновані в роботі, передбачають використання екологічно чистого природнього сировинного матеріалу у вигляді щебню порід андезито-базальтової групи. Основна маса цих виробів допускає вторинне використання та утилізацію шляхом застосування у вигляді наповнювачів для композиційних матеріалів на основі полімерів та бетонів. В роботі наведено приклади такої утилізації. В процесі плавлення сировини не відбувається спалення вуглеводнів, тому розроблена технологія не передбачає викидів вуглекислого газу в атмосферу. Цілодобовий режим роботи розроблених

технологічних ліній добре адаптований для використання електроенергії з відновлюваних джерел, які є основою гідро-, вітро- та сонячної енергетики.

Ключові слова: базальт, базальтові волокна, базальтові мікросфери, базальтова мікрофібра, базальтові мікронаповнювачі, базальтовий ровінг, теплоізоляційні матеріали, індукційна 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” (13 – Mechanical engineering). – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv, 2021. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

Presented thesis is devoted to the development and study of technological processes of production of basalt super-thin fiber (BSTF), basalt microspheres, basalt continuous fibers (BCF) and some composite materials based on them.

The method of superheated melts proposed by the author 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 significantly improves the homogenization of the melt at the outlet of the melting furnace and achieves the complete amorphous nature of the basalt products resulting from the processing of this melt. This work analyzes the key points and prospects of the superheat melt method for producing high quality continuous basalt fiber.

On the basis of the method of overheated melts, the processes of one-stage production of BSTF and a microfiller for volumetric reinforcement of composite materials based on it - basalt microfiber, proposed by the author, are investigated.

The modeling of the process of thermal insulation of high-temperature pipelines and units is made in the work, taking into account the dependence of the thermal conductivity of the fiber on the temperature. 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 as a basis for developing internal corporate energy efficiency standards for enterprises in the chemical and energy industries of Ukraine.

The technology of manufacturing a special type of 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 efficiency, which is significantly higher than the results obtained with traditional insulating materials.

The technology of obtaining basalt super-thin fiber modified with zirconium silicate has been developed. It allowed to obtain completely amorphous samples of glass with 50% by weight concentration of $ZrSiO_4$ and samples of super-thin fibers and microspheres with 40% concentration of $ZrSiO_4$.

The properties of zirconium silicate modified basalt fibers have been studied. Such products show significantly greater chemical resistance in both alkaline and acidic media compared to samples of unmodified basalt.

Modified super-thin fibers can be used during thermal insulation work in chemical industries. In addition, such a material can be used as one of the components for fire protection systems.

Modified fibers show good prospects for reinforcing concrete based on Portland cement, as well as for creating highly effective protective coatings for concrete and metal structures.

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 resistance and improved mechanical properties compared to the glass-filled analogues. Porous composite materials based on basalt microfiber and aluminum 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 mud additive.

The high wear resistance of basalt microspheres allows them to be considered 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.

Based on a well-known analogy in the collective behavior of the humidified system of basalt microspheres and the liquid-gas system, the assumption of a critical increase in the viscosity of liquid-microsphere systems when a short order in the arrangement of microspheres occurs is substantiated.

The process of preparation of mixtures of basalt microspheres and polymeric binder suitable for the manufacture of composite products by injection molding is explored. Using the Monte Carlo method, the maximum degree of chaotic filling of the composite with spheres of the same diameter was estimated. It is shown that in the case of microspheres of the same diameter, the volume filling of such mixtures should not exceed 0.359. This result is universal as does not depend on diameter of microspheres that are used.

The microfillers proposed in the thesis are very effective for increasing the abrasive wear resistance of composite materials made on their basis. The effect of basalt microfiber on the wear resistance of a PTFE-based composite has been

investigated. High efficiency of the developed microfiller in comparison with glass and carbon fiber fillers is shown.

A similar increase in wear resistance is observed for materials filled with basalt microspheres. Composite materials based on basalt microfillers show high efficiency when using composite 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 rubble rocks of the andesite-basalt group. The bulk of these products allows for secondary use and disposal by use as fillers for polymer and concrete based composites. Examples of such recycling are given in the paper. Hydrocarbons are not burned in the process of melting of raw materials, so the technology developed does not allow for carbon dioxide emissions into the atmosphere. The round-the-clock operating mode of the developed technological lines is well adapted for the use of electricity from renewable sources such as hydro, wind and solar.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ, 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 товарознавча)*. 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 волокноутворення, 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., Яценко 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., Яценко 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 июня. 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 E04C2/10, E04G15/00. № 201112475; заявл. 24.10.2011; опубл. 25.05.2012, Бюл. №10. 4 с.

ЗМІСТ

СПИСОК ПРИЙНЯТИХ СКОРОЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	20
1 ОГЛЯД ОСНОВНИХ ПРОМИСЛОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ПЛАВЛЕННЯ БАЗАЛЬТУ. МЕТОД ПЕРЕГРІТИХ РОЗПЛАВІВ ТА ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПРОДУКТІВ ІЗ БАЗАЛЬТОВОГО СКЛА.....	32
1.1. Аналіз наявних промислових технологій виготовлення базальтових волокон.....	32
1.2. Обґрунтування та ключові моменти технології перегрітих розплавів.....	37
1.3. Особливості індукційної плавки базальту в гарнісажній печі з мідним, водоохолоджуваним тиглем. Витрати енергії та методи енергозбереження при плавленні.....	45
2 ЗАСТОСУВАННЯ БАЗАЛЬТОВОГО ШТАПЕЛЬНОГО ВОЛОКНА У ЯКОСТІ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ТРУБОПРОВІДІВ ТА АГРЕГАТІВ, ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ТА ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНІ НОРМАТИВИ.....	52
2.1. Теплоізоляційні нормативи по енергозбереженню для високотемпературних трубопроводів та агрегатів розташованих на відкритому повітрі.....	52
2.2. Аналіз економічної ефективності застосування теплоізоляції з базальтового супертонкого волокна на високотемпературних трубопроводах.....	60
3 МЕТОД ПНЕВМАТИЧНОГО УКЛАДАННЯ ВОЛОКНИСТОЇ ІЗОЛЯЦІЇ. ЗАСТОСУВАННЯ В КАРКАСНОМУ БУДІВНИЦТВІ. НОВІ ІЗОЛЯЦІЙНІ	

СУМІШІ НА ОСНОВІ ГРАНУЛ ТА НЕ ГРАНУЛЬОВАНИХ СУПЕРТОНКИХ ВОЛОКОН.....	64
3.1. Системи теплоізоляції та вогнезахисту на основі базальтового супертонкого волокна «MAGMAWOOL» для пневматичного укладання.....	64
3.2. Використання БСТВ у якості видувної теплоізоляції в будівлях на основі легких сталевих конструкцій та дерев'яно-каркасних будинках	70
3.3. Ізоляційні суміші на основі гранул і не гранульованих супертонких волокон.....	75
4 БАЗАЛЬТОВІ ВОЛОКНА, МОДИФІКОВАНІ СИЛКАТОМ ЦИРКОНІЮ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА СФЕРИ МОЖЛИВОГО ВИКОРИСТАННЯ.....	81
5 БАЗАЛЬТОВА МІКРОФІБРА, МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ. МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН ТА ВІДХОДІВ БАЗАЛЬТОВОГО ВИРОБНИЦТВА.....	94
5.1. Нові види армуючих мікро наповнювачів для композиційних матеріалів на основі подрібнених мікро-, ультра- та супертонких мінеральних волокон.....	94
5.2. Методи утилізації базальтових волокон та відходів базальтового виробництва шляхом переробки в мікронаповнювачі та композиційні матеріали.....	111
5.3. Перспективний базальтовий композит.....	116
6 АМОРФНІ ТА МІКРОКРИСТАЛІЧНІ МІКРОСФЕРИ, СПОСІБ ПРОМИСЛОВОГО ВИРОБНИЦТВА, ДОПУСТИМІ ЩІЛЬНОСТІ ХАОТИЧНОГО НАПОВНЕННЯ В ОБ'ЄМІ КОМПОЗИТУ.....	125
6.1. Аморфні та мікрокристалічні мікросфери з мінеральних порід андезито-базальтової групи та спосіб їх промислового виробництва.....	125

6.2. Допустимі щільності хаотичного наповнення мікросферами однакового діаметру сумішей, придатних для виготовлення композиційних матеріалів методом лиття під тиском.....	139
ВИСНОВКИ.....	150
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	153
ДОДАТОК А.....	176
ДОДАТОК Б.....	186
ДОДАТОК В.....	192
ДОДАТОК Г.....	204
ДОДАТОК Ґ.....	205

СПИСОК ПРИЙНЯТИХ СКОРОЧЕНЬ

- БМТВ - базальтове мікротонке волокно;
- БУТВ - базальтове ультатонке волокно;
- БСТВ - базальтове супертонке волокно;
- БТВ - базальтове тонке волокно;
- БНВ - базальтове неперервне волокно;
- БВ - базальтове волокно;
- ПТФЕ - політетрафторетилен.

ВСТУП

Актуальність теми. 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. Усі ці вироби можуть виготовлятися на основі достатньо дешевої й доступної однокомпонентної природної сировини – щєбню гірських порід андезитобазальтової групи. Незважаючи на надзвичайну привабливість продуктів із базальтової сировини, їх використання в сучасній індустрії виробів зі скла носить обмежений характер і є невиправдано малим.

В даний час достатнє розповсюдження в індустрії отримали лише вироби з базальтового штапельного волокна, які використовуються для тепло- і звукоізоляції об'єктів та в якості фільтруючих елементів.

Обсяг виробництва базальтового неперервного волокна у вартісному еквіваленті становить не більш ніж 0,2% від світового обсягу виробництва неперервного скляного волокна. Ситуація з базальтовими мікросферами ще більш безнадійна, оскільки обсяг виробництва навіть не входить в статистичні звіти щодо скляних мікросфер. В той час, обсяг світового виробництва скляних мікросфер поступається обсягу світового виробництва волокон не більш як на 10-15%. Аналогічна ситуація спостерігається і на ринку мікронаповнювачів для композиційних матеріалів у вигляді молотих скляних волокон та лускоподібних мікронаповнювачів.

Такий стан речей продовжується вже протягом тривалого часу, і прогрес у розробці нових базальтових виробів відбувається надзвичайно повільно. Це відбувається також всупереч рекомендаціям природоохоронних органів, які обмежують виробництво та використання деяких типів виробів зі скла, зокрема тих, що містять у своєму складі сполуки бору.

Як показано в роботі, ця ситуація пов'язана з тим, що протягом тривалого часу для виробництва виробів з базальту пробували адаптувати схеми та

технології, розроблені для виготовлення традиційних виробів зі скла. Однак шлях адаптації скляних технологій в базальтовій індустрії виявився не цілком ефективним. Це пов'язано з значно більш високою температурою плавки базальту, непрозорістю базальтового розплаву для інфрачервоних променів, складною гетерогенною структурою базальтової сировини, що містить в своєму складі тугоплавкі включення, а також високою хімічною активністю базальтових розплавів.

Незважаючи на багаточисленні спроби організувати багатотоннажне виробництво БНВ на основі технологій базальтових ванних печей, механічні параметри отриманих волокон мало чим відрізняються від параметрів виробів з е-скла, в той час як вартість вдвічі перевищує вартість ровінгу з е-скла. Також для неперервних базальтових волокон характерний широкий розкид значень механічних параметрів вздовж їхньої довжини. Ми пов'язуємо цей факт з тим, що базальтові продукти отримані з допомогою базальтових ванних печей містять в своєму складі мікроскопічні домішки тугоплавких кристалічних включень, що входять до складу базальтової сировини. Позбутися цих включень шляхом підвищення температури всередині газової печі не представляється можливим, оскільки під час підвищення температури критично зростає хімічна активність базальтового розплаву, що зі свого боку призводить до руйнування вогнетривів футерування печі. З цих причин неперервне базальтове волокно залишається нішевим продуктом, який використовують замість е-скла лише в тому випадку, коли потрібна більш висока хімічна та термічна стабільність.

Для вирішення описаного вище комплексу проблем, що виникають в процесі виготовлення базальтових виробів, був запропонований метод перегрітих розплавів. Суть цього методу була описана нами в деяких українських та американських патентах. Вона полягає в використанні високотемпературної гарнісажної плавки базальту в індукційній печі з мідним водоохолоджуваним тиглем. В цьому випадку розплав базальту не контактує з жодними вогнетривами, оскільки його границі контакту обмежені тонкою базальтовою гарнісажною плівкою. Це дозволяє швидко нагріти розплав до температури

2300–2600° С у супроводі з інтенсивними процесами електромеханічного перемішування та дегазації. У результаті на виході з печі ми отримуємо високотемпературний струмінь повністю гомогенізованого базальтового розплаву, що може бути перероблений в різноманітні високоякісні аморфні базальтові вироби.

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 вироби.

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. Запропонована технологія перегрітих розплавів дозволяє організувати виробництво промислових обсягів мікронаповнювачів для композиційних матеріалів у вигляді мікрофібри, мікросфер та лускоподібних частинок. Запропонована технологія є одностадійною та надзвичайно енергоефективною. Собівартість отриманих виробів є абсолютно конкурентною в порівнянні з виробами з е-скла, а завдяки більш високим фізичним та експлуатаційним параметрам вони здатні успішно конкурувати та потіснити традиційні скляні вироби в багатьох галузях.

Перерахуємо основні сфери застосування базальтових мікросфер:

- наповнювач матраців для хворих, що потребують тривалої реабілітації після важких операцій, опікових та механічних травм;
- базальтові мікросфери модифіковані оксидом ітрію – для радіаційної терапії хворих на рак печінки та підшлункової залози;
- ефективний мікронаповнювач для композиційних матеріалів, що виготовляються методом литва під тиском, оскільки мікросфери практично не впливають на в'язкість композиції, але суттєво покращують її абразивну стійкість та поверхневу мікротвердість, покращують стабільність геометричних розмірів виробів, зокрема,

значно зменшують короблення виробів під час охолодження та в процесі експлуатації;

- ефективний мікронаповнювач для фарб, ґрунтівок, шпаклівок, захисних покриттів, ремонтних сумішей, полімер-базальтових підлог, що суттєво підвищує абразивну стійкість, мікротвердість поверхні матеріалу та термостійкість;
- використання в якості радіаційно-захисної добавки в фарбах, покриттях, панелях, спеціальних бетонах та інше;
- модифікуючий мікронаповнювач в композиційних сумішах для 3D друку;
- енергоефективний розклинюючий елемент (проппант) для запобігання змикання тріщини всередині породи під час елементи міської видобутку вуглеводнів методом гідророзриву пласту;
- додаток до бурових розчинів, що покращує ковзання інструменту в процесі буріння та запобігає затисненню його породою;
- діелектричні покриття для захисту від електричних коронних розрядів;
- основа сумішей для тестування різноманітних фільтрів;
- енергоефективні фільтруючі елементи та наповнювачі для хроматографічних колонок;
- наповнювач для конденсаційних та перегінних колон;
- мелючий елемент в бісерних млинах;
- робочий елемент в дробоструменевих машинах, що можуть використовуватися для очищення металевих поверхонь та їх зміцнення шляхом галтовки;
- порошки для детонаційного та плазмового нанесення покриттів та флокування поверхонь, зокрема для очорнення поверхонь сонячних колекторів;

- розклинюючий елемент для фіксації товщини адгезійного шару при склеюванні поверхонь (spacer);
- суттєво вища робоча температура застосування дозволяє використовувати мінеральні мікросфери для наповнення та модифікації алюмінієвих сплавів та склокерамічних композицій зокрема ситалів.

Потенційні сфери застосування базальтової мікрофібри:

- конструктивні, захисні та силові елементи в транспортному машинобудуванні та автомобілебудуванні;
- прозорі для радіохвиль та міцні корпуси ноутбуків, мобільних телефонів, планшетів та інших гаджетів;
- корпуси оптичних приладів: фотоапаратів, об'єктивів, приладів нічного бачення, штативів, оправ окулярів;
- крильчатки вентиляторів, компресорів, лопаті різного призначення та розмірів, в тому числі авіаційних, морських, шахтних і тунельних вентиляторів.
- системи балістичного захисту. Броня для танків, спеціальних автомобілів, гелікоптерів та інші елементи систем озброєнь;
- захисні покриття для металу та бетону, наповнювачі для фарб, ґрунтівок, шпаклівок, клеїв, радіаційно екрануючі та абразивостійкі покриття;
- трубопроводи та жолоби для перекачування агресивних та абразивних сумішей;
- виготовлення композиційних стрижнів та порошків для друкування на 3D принтерах;
- дизайнерські меблі та елементи декору у вигляді плиток скульптур, фризів, церковна та траурна атрибутика;

- армувальні та несучі елементи в будівництві, зокрема буронабивні палі, шпунти;
- виготовлення предметів медичного застосування, ендопротезів, пломбувальних матеріалів, що мають бактерицидні властивості;
- виготовлення 3D армованих полімерних плівок;
- армування гумотехнічних виробів: шини, траки, ремені, шланги;
- силові та ізолюючі елементи в електроенергетиці;
- елементи міської та дорожньої інфраструктури – ліхтарні стовпи, лавки, каналізаційні люки та зливні решітки;
- протипожежні кабельні муфти, канали, перегородки;
- спортивний інвентар – ракетки, лижі, шоломи, сноуборди, велосипедні рами;
- ємності для зберігання та транспортування агресивних рідин, в тому числі гальванічні ванни;
- основа для виробництва друкованих плат нового покоління;
- виробництво високоефективних фрикційних елементів, зокрема компресорні кільця з підвищеним ресурсом, підшипники ковзання і, наприклад, комп'ютерні вентилятори на їх основі;
- виробництво антифрикційних пар, зокрема гальмівних колодок;
- мікро армувальні та антипірені добавки в полімерні матеріали що спінуються;
- поглинаючі покриття для абсорберів сонячних колекторів.

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».

Створені абразивостійкі покриття на основі базальтової мікрофібри та мікросфер для захисту металевих труб та деталей насосів, які використовують для відкачування рідких водо-абразивних відходів з шахт. Ці покриття використовуються на відповідних об'єктах в Польщі.

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 та 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 симпозиумах 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.

1. ОГЛЯД ОСНОВНИХ ПРОМИСЛОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ПЛАВЛЕННЯ БАЗАЛЬТУ. МЕТОД ПЕРЕГРІТИХ РОЗПЛАВІВ ТА ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПРОДУКТІВ ІЗ БАЗАЛЬТОВОГО СКЛА

1.1 Аналіз наявних промислових технологій виготовлення базальтових волокон

Протягом багатьох десятиліть технології виробництва продуктів зі скла та базальту розвиваються паралельними шляхами. Основні риси еволюції цих технологій характерні також і для інших галузей промисловості, що використовують високотемпературні плавильні агрегати, зокрема для металургії.

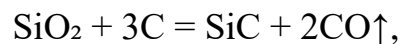
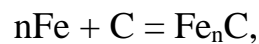
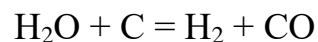
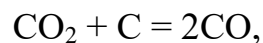
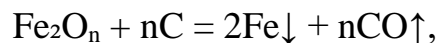
Перші етапи розвитку виробництва мінеральних волокон на основі гірських порід габро-базальтової групи ґрунтуються на використанні коксових печей вагранкового типу [1-12], та їх коксово-газових [13] та газових модифікацій [14]. Незважаючи на низьку енергоефективність та значну екологічну небезпеку, такі печі становлять основу технологічних ліній з виробництва будівельної мінеральної теплоізоляції на пострадянському просторі, де з їх використанням виготовляється переважна частина продукції.

Наступним етапом еволюції виробництва стали печі ванного типу, що використовують енергію, утворену при спаленні вуглеводнів у газовій або рідкій фазах. Такі плавильні агрегати є основою індустрії по виготовленню високоякісних штапельних та неперервних базальтових волокон. Значним внеском в розвиток цього напрямку стали роботи співробітників групи Д.Д. Джигіріса [15-24]. Зокрема вони розробили конструкції газових плавильних агрегатів, що знайшли широке застосування при виробництві як штапельних, так і неперервних базальтових волокон.

Завершують еволюцію різноманітні плавильні печі, що використовують енергію електричного струму, Вони можуть суттєво відрізнитися способом передачі електричної енергії. Зокрема отримали поширення руднотермічні електродні печі прямого омичного нагрівання розплаву [25-26], індукційні печі прямого [27-34] та непрямого нагріву [35], а також печі з використанням енергії низькотемпературного плазмового розряду [36-37].

Також в останні роки здобули популярність печі, що використовують комбіновані способи плавлення базальту, зокрема газо-електричного типу [38].

Кожна з перелічених технологій має свої недоліки та переваги. Зокрема печі вагранкового типу характеризуються високою продуктивністю та дещо кращою енергоефективністю в порівнянні з газовими ванними печами. Однак [39-40], під час безпосереднього контакту розплаву базальту з палаючим коксом і вуглеводнями в системі відбувається протікання такі хімічних реакцій:



а також забруднення розплаву продуктами згоряння коксу. Найбільш негативний вплив на експлуатаційні властивості волокна має забруднення сполуками сірки, що зазвичай в незначних кількостях містяться в коксі. Під час взаємодії з парами води вони можуть утворювати водні розчини сірчаної кислоти та викликати корозійне пошкодження поверхні об'єктів, що ізолюють, зокрема металевих поверхонь трубопроводів та агрегатів. Ці небезпечні явища спостерігаються як на гарячих, так і на холодних поверхнях, зокрема на аміакопроводах.

Відновлене залізо накопичується в нижній частині поду печі і вимагає періодичного видалення. Це явище ускладнює технологічний регламент роботи печі та змінює хімічний склад розплаву, що подається на пристрій виробки волокон. Зменшення концентрації оксидів заліза негативно впливає на механічну міцність та хімічну стабільність волокон, що виготовляються [40-45].

Також надзвичайно важко контролювати температурне поле всередині об'єму вагранкової печі та ступінь гомогенізації отриманого розплаву. Тому, для уникнення виносу з потоком розплаву великої кількості непропавлених включень, в шихту додають приблизно 20% доломітів та вапняків. Це полегшує процес гомогенізації розплаву шляхом зниження температури плавлення шихти, однак негативно впливає на хімічну стійкість та механічні параметри волокна.

Під час процесу горіння коксу та вуглеводнів додатково відбувається інтенсивне насичення розплаву дрібними пухирцями газу. Цей чинник також негативно впливає на механічні властивості волокон. З цих причин, штапельні волокна, отримані за допомогою вагранкових печей, є достатньо крихкими. Їх середній діаметр знаходиться в діапазоні 10-20 мікрон, а довжина, як правило, не перевищує 5 мм. Волокна такої якості можуть бути використані здебільшого для виготовлення теплоізоляційних плит на фенол-формальдегідному в'язучому. Для забезпечення необхідної механічної міцності плит згідно з технологічними регламентами необхідне використання значної, до 10-16%, вагової кількості фенол-формальдегідної смоли [45-48]. Відомо [46-49], що фенол-формальдегідні смоли належать до потенційно-небезпечних сполук, які мають алергенну, мутагенну та канцерогенну дію, та можуть викликати дерматити та онкологічні захворювання. Особливо небезпечні сполуки, що потрапляють у повітря в процесі згоряння смоли. Також досі не розроблені безпечні способи утилізації фенол-формальдегідної смоли.

Інша серйозна екологічна проблема, що виникає в процесі експлуатації вагранкових печей пов'язана з емісією великої кількості оксиду вуглецю або чадного газу та твердих пиловидних частинок. Це вимагає використання складних та дорогавартісних систем фільтрації та допалювання газів.

Сукупність наведених характеристик виробів на основі ваграночних печей призвела до того, що їх використання в розвинених країнах Європи та Північної Америки поступово зменшується, оскільки підпадає під значну кількість обмежень, згідно прийнятих в цих країнах регламентних документів.

Найбільша кількість високоякісних продуктів із базальту на даному етапі виготовляється з використанням газових печей ванного типу. Зокрема у фундаментальній серії робіт [15-26] та в інших роботах групи Д.Д. Джигіріса формується погляд на розвиток виробництва виробів із базальту, як окремий, специфічний випадок виробництва скляних продуктів. В рамках такого підходу висловлювалася впевненість, що всі базові технології, що ґрунтуються на використанні газових плавильних агрегатів ванного типу, які розроблені для виготовлення продуктів зі скла, можуть бути адаптовані для роботи з базальтом. Насамперед це стосується виготовлення штапельних волокон для потреб теплової та звукової ізоляції. Також надзвичайно подібні стандартні технологічні схеми виготовлення скляного та базальтового ровінгу та луски.

Такий підхід виявився досить успішним в галузі виробництва штапельних тонких та супертонких волокон із базальту. Покращені показники міцності, хімічної стабільності та довжини волокон, що можуть сягати десяти та більше сантиметрів, дозволили створити будівельні тепло- та звукоізоляційні плити із суттєво зниженим до 2-3% вмістом фенол-формальдегідної смоли.

Такі вироби мають суттєво кращий набір експлуатаційних та екологічних характеристик у порівнянні з аналогами, отриманими за допомогою вагранкових печей. Незважаючи на дещо більшу собівартість, продукти, отримані за допомогою газових печей, є найбільш привабливими на ринку мінеральної тепло- та звукоізоляції в розвинених країнах. Тому вони утримують суттєву частину сучасного ринку високоякісної технічної та будівельної мінеральної ізоляції. Також на основі тонких базальтових волокон отриманих за допомогою газових печей створено цілу низку продуктів, що не містить органічних добавок, зокрема прошивні та голкопробивні мати та ватин, повсть, базальтові шнури та гранульовані волокна для пневматичного використання. Останній продукт надзвичайно популярний в індустріально розвинених країнах. Він широко використовується під час виконання робіт з теплоізоляції та вогнезахисту промислового обладнання та об'єктів цивільного та промислового будівництва.

Однак слід зазначити, що сподівання на можливість повної адаптації для потреб базальтової галузі технологій, що ґрунтуються на використанні газових ванних печей, виправдалися лише частково. Зокрема успішною можна вважати її використання при виготовленні базальтового литва, різноманітних штапельних волокон для потреб теплової та акустичної ізоляції.

Значною мірою це можна зрозуміти порівнявши асортимент продукції та об'єми світового виробництва в грошовому еквіваленті для скляної та базальтової галузі. Так, незважаючи на очевидну привабливість ідеї про отримання в одну стадію неперервного волокна на базі переробки однокомпонентної сировини – щєбню гірських порід андезито-базальтової групи, та величезні зусилля спрямовані на реалізацію цієї ідеї, результат виявився не зовсім втішним, оскільки вартісна доля неперервного базальтового волокна у світовому обсязі виробництва скляного ровінгу знаходиться за різними оцінками в межах 0.1-0.2%. Порівняння фізичних об'ємів виробництва буде ще більш невтішним для базальтової галузі, оскільки ринкова вартість базальтового ровінгу в 2-3 рази вища аналогічного ровінгу з е-скла.

Зокрема це пов'язано з тим, що базальтова сировина, придатна для виготовлення різних типів волокон повинна задовольняти цілій низці вимог, що стосуються як хімічного, так і мінералогічного складу [50-70]. Серед найбільш важливих критеріїв за якими визначають придатність сировини для переробки слід відмітити наявність у її складі помітних за розміром включень тугоплавких фаз, таких як вільний кварц, форстерит, апатит [50-58]. Також велика увага приділяється вивченню залежності від хімічного складу в'язкості [62-69] та поверхневого натягу [70] магматичного розплаву. Під час роботи з печами ванного типу також надзвичайно важливим є швидкість та характер руйнування вогнетриву, що контактує з магматичним розплавом [59-61]. Для сировини, що використовується для виробництва неперервного базальтового волокна також додатково вивчається крайовий кут змочування платино-родієвого матеріалу філь'єри та характер його взаємодії з магматичним розплавом [42-44, 50-55].

Додатково до ринку волокон є величезний світовий ринок різноманітних скляних мікросфер, обсяг та вартість якого сумірні з ринком неперервного скляного волокна. Але незважаючи на унікальні властивості базальтових мікросфер, їхня доля у світовому виробництві настільки незначна, що навіть не потрапляє в щорічні статистичні звіти.

Аналогічна ситуація спостерігається на ринку лускоподібних та волокнистих мікронаповнювачів для композиційних матеріалів.

Нескладно зрозуміти, що таке становище склалося завдяки тому, що технології, що ґрунтуються на використанні газових печей ванного типу не можуть бути адаптовані для масового промислового виробництва високоякісного базальтового неперервного волокна та базальтових мікросфер. Значна частина представленої роботи присвячена дослідженню причин описаної ситуації, та розвитку технології, яка дозволить вивести виробництво базальтових продуктів на якісно новий рівень.

1.2 Обґрунтування та ключові моменти технології перегрітих розплавів

Ідея отримання високоякісних безперервних та штапельних волокон із дешевої екологічно чистої однокомпонентної сировини у вигляді щебню гірських порід має очевидну фінансову та технологічну привабливість. Однак, незважаючи на значні зусилля, темп прогресу в її реалізації залишає бажати кращого. Це обумовлено тим, що технологія виробництва мінеральних волокон із гірських порід, таких як базальти, діабазити, андезити та інші має низку особливостей, які помітно ускладнюють деякі етапи технологічного процесу в порівнянні з виробництвом стандартних скляних волокон з е- або s- скла. Коротко опишемо ці особливості.

Вихідна сировина у вигляді щебню гірської породи є складною багатокомпонентною мінералогічною та хімічною системою. До складу цієї

гетерофазної системи входять як полікристалічні компоненти, які мають різний хімічний склад, кристалічну структуру так і вулканічні скла [57, 71, 72, 145]. Усі ці компоненти мають також різну температуру плавлення. Різниця між температурою плавлення найбільш тугоплавких та легкоплавких фаз може досягати 600 °С. При цьому температура плавлення деяких тугоплавких включень, наприклад кристалічного кварцу та слюди може істотно перевищувати температуру, досягну в газовій печі ванного типу. У 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 [15, 42-44]. Оксиди заліза роблять розплави гірських порід непрозорими для інфрачервоного випромінювання. Також присутність оксидів заліза помітно підвищує хімічну активність розплаву при високих температурах, що призводить до прискореного руйнування вогнетривів печі та забруднення розплаву продуктами цього руйнування [59-61]. Інша проблема пов'язана зі зменшенням крайового кута змочування платинової поверхні розплавом та, як наслідок, збільшенням ризику затікання розплаву на поверхню фільтрної пластини [15, 21, 39, 42-44, 73-75]. У процесі плавки та витяжки волокон співвідношення між Fe^{2+} и Fe^{3+} змінюється. Збільшення концентрації іонів Fe^{2+} помітно збільшує в'язкість розплаву в області температур вироблення волокна та знижує температуру кристалізації розплаву [15, 21, 39, 42-44]. З іншого боку присутність іонів Fe^{3+} позитивно позначається на міцності одержуваних волокон.

Описані чинники серйозно ускладнюють технологічний процес отримання якісних безперервних та штапельних волокон із гірських порід із використанням традиційних для виробництва скла газових ванних печей. Також це істотно знижує об'єм 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 складність отримання температурної однорідності 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 їх розплавів для інфрачервоного випромінювання. Внаслідок цього дуже складно прогріти газовим факелом та випромінюванням склепіння печі понад 10–15 сантиметрів розплаву по глибині. Як результат, в розплаві залишаються мікрокристалічні залишки тугоплавких компонентів сировини та забруднення, пов'язані з руйнуванням вогнетривких матеріалів футеровки печі.

Наявність цих мікрокристалічних включень стимулює процеси рекристалізації розплаву при більш високих температурах та істотно звужує температурний інтервал вироблення волокон. Також процес тривалої витримки розплаву в газовій ванній печі істотно збільшує витрати енергоносіїв. Ще одним неприємним наслідком малого температурного інтервалу вироблення волокон при виробництві безперервного волокна є серйозні технологічні труднощі, що виникають при спробі організувати виробництво волокон з використанням фільтрних пластин з великим числом 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 з використанням невеликих газових установок модульного типу, виробляються з використанням платино-родієвих пластин, що мають приблизно 200 отворів. Нестабільність якості таких волокон та висока собівартість їх виробництва істотно знижує область їх застосування та ринки збуту.

Використання великих газових ванних печей та багатопостових установок фідерного типу дозволяє помітно покращити якість розплаву, який подається на вузли виробки волокна. Як наслідок – помітно зростає стабільність

процесу виробки волокна та його якість. З'являється можливість використання фільтрних пластин зі збільшеним до 800–2000 числом отворів для виробки волокна. Також з'являється можливість стабільно отримувати волокна зі зменшеним до 7–13 мікрон діаметром. Такі волокна володіють покращеними експлуатаційними характеристиками та мають більш високу ринкову вартість. Зокрема вони придатні для подальшої текстильної переробки. Однак енергоефективність такого виробництва, яке базується на великих газових ванних печах помітно програє навіть модульним установкам. Вельми показовими є результати вимірювання ступеня аморфності та міцності безперервних базальтових волокон, отриманих з використанням газових ванних печей, в залежності від температури полум'яного простору плавильної печі [76, 77]. У таблиці 1.1 наведені дані щодо ступеню аморфності та міцності безперервних волокон, отриманих з розплавів базальтів, за різних температур розплаву базальту родовища в провінції Jiangsu (КНР).

Таблиця 1.1 – Залежність границі міцності на розрив та ступеня аморфності безперервних базальтових волокон від температури розплаву

Температура розплаву, °С	Ступінь аморфності, %	Діаметр волокна, мкм	Границя міцності при розтягуванні, МПа
1300	25.3	8.3	1600
1350	26.5	8.4	1620
1400	35	8.6	1870
1450	50	8.5	2010
1500	80	8.7	2300
1550	95	8.6	2500
1600	96	8.7	2550

Процитована таблиця ілюструє існуючі кореляції між температурою розплаву, ступенем аморфності одержуваного волокна та границі міцності на розрив. Також вона показує, що використовуючи газові печі практично

неможливо досягнути стовідсоткової аморфності вироблених волокон. Цілком очевидно, що наявність мікрокристалічних включень створює дефекти структури всередині об'єму волокна та негативно позначається на його міцності під час розтягування. Описана вище залежність ступеню гомогенізації магматичного скла від його теплової історії і вплив мікрокристалічних домішок на міцність отриманого ровінгу досліджена також у більш нових роботах [56, 79-80].

Є ще два моменти, на котрі слід звернути увагу. Перший момент полягає в тому, що під час збільшення температури розплаву до 1600 °C серйозно зростає витрата газу, який необхідно спалити для отримання кілограма розплаву. Другий момент полягає в тому, що перегрів розплаву до 1600°C та вище значно прискорює процес руйнування футерування печі та забруднення розплаву продуктами цього руйнування. Обидва ці чинники вельми негативно позначаються на собівартості волокна, а другий чинник ще й на його якості.

На нашу думку, описані вище чинники являються фундаментальними обмеженнями, стримуючими створення високоефективних багатотоннажних виробництв якісних волокон різних типів на базі дешевої однокомпонентної та екологічно чистої мінеральної сировини у вигляді щєбню гірських порід.

Істотний прогрес у вирішенні описаних проблем, може бути досягнутий із використанням пропонованої нижче технології перегрітих розплавів. Коротко опишемо основні моменти технології.

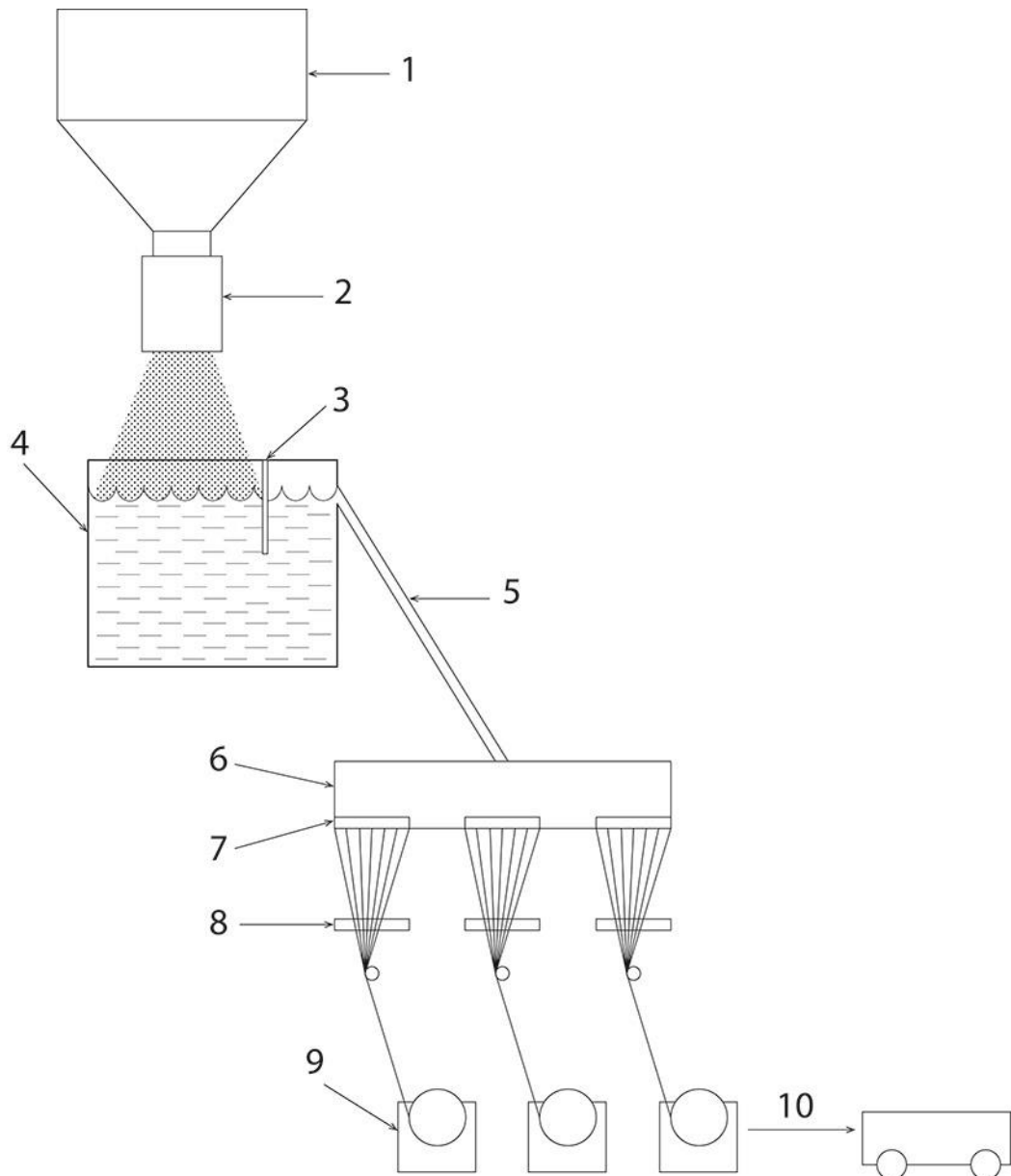


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення технологічної лінії по виготовленню базальтового неперервного волокна, на основі індукційної плавильної печі.

Шихта, яка є підготовленим щебнем гірської породи певного розміру та, можливо, деяких модифікуючих мінеральних добавок, подається у накопичувальний бункер 1. З пристрою 1 через дозуючий пристрій 2 шихта постійно надходить у високотемпературну піч безперервної дії 4. Видавання розплаву з печі 4 здійснюється через мідну водоохолоджувану лютку з області печі обмеженою мідним, водоохолоджуваним відсікачем 3. Температура розплаву на виході з лютки $2100\text{--}2200^\circ\text{C}$, 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 волокноутворення. Тому між пристроєм волокноутворення та люткою необхідно помістити вузол транспортування та охолодження розплаву 5. Зазвичай конструкція цього вузла виготовляється у вигляді похилого водоохолоджуваного мідного лотка. Довжина та кут нахилу лотка підбираються у такий спосіб, щоб доставити до вузла волокноутворення б розплав, швидко охолоджений до оптимальних з точки зору процесу волокноутворення кондицій.

Конструкція вузла волокноутворення б не є предметом цієї роботи. Вона визначається технічними вимогами до волокна, які ставить замовник технологічної лінії. Наприклад, якщо необхідно виробляти базальтонеперервне волокно, то пристрій волокноутворення буде виготовлятися у вигляді фідера що обігривається, до якого приєднана певна кількість вузлів виробки волокна. Кількість цих вузлів буде визначатися відношенням величин продуктивності печі 4 за розплавом до продуктивності одного вузла виробки волокна.

У разі виготовлення штапельних базальтових супертонких волокон діаметром 1–3 мікрон, вузлами виробки волокна будуть головки спеціальної конструкції для роздуву розплаву у волокна [81-83]. Ці головки виготовляються у такий спосіб, щоб впливати на струмінь розплаву комбінацією високошвидкісного, понад дві швидкості звуку у повітрі, повітряного потоку та потужних ультразвукових коливань, які генеруються спеціальною кільцевою порожниною всередині головки, іменованою свистком Гартмана.

У випадку, якщо необхідно виготовити високоякісні штапельні мінеральні тонкі волокна з діаметром 4–12 мікрон можливе використання стандартної дискової центрифуги.

Конструкція та принцип дії печі ґрунтуються на створенні в поверхневій частині обсягу мінерального розплаву, що прилягає до індуктора, вихрових струмів високої потужності. Незважаючи на те, що описані матеріали є складними сумішами силікатів, які у твердому стані є відмінними діелектриками,

їх розплави стають досить хорошими провідниками. Пропускання струмів великої потужності через частину обсягу такої розплави в поєднанні з інтенсивними електромагнітним та конвекційним перемішуваннями є оптимальним з точки зору енергетики способом отримання гомогенізованого та аморфізованого високотемпературного розплаву. Слід також зазначити, що швидке нагрівання шихти до температури порядку 2100-2600° С 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 даний час являється конструкція високотемпературної печі, яка базується на індукційній плавці шихти в мідному водоохолоджуваному тиглі. Печі такого типу дозволяють отримувати від 45 до 200 кілограмів високотемпературного розплаву на годину. За такої умови питомі витрати електроенергії на отримання одного кілограма розплаву коливаються від 2.3 кВт/кг для малопродуктивних печей та до 1.9-2 кВт/кг для високопродуктивних печей [31-33, 78]. 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 на нагрів лампи. Для її охолодження використовується окремий водяний контур. Слід очікувати, що переведення генераторів на більш сучасну напівпровідникову елементну базу дозволить 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 дозволяє вирішити проблему забруднення розплаву продуктами руйнування вогнетривких матеріалів,

використовуваних для футерування газових печей. Можливо, більш низькі показники за витратою енергії матимуть печі, що використовують низькотемпературну плазму. Однак, на сьогоднішній день ці пристрої істотно поступаються індукційним печам у надійності та тривалості безперервної роботи.

1.3 Особливості індукційної плавки базальту в гарнісажній печі з мідним, водоохолоджуваним тиглем. Витрати енергії та методи енергозбереження при плавленні

Індукційна плавка базальту в гарнісажній печі з мідним, водоохолоджуваним тиглем має деякі особливості, що зумовлені наступним:

- сировина для плавки у вигляді базальтового щебню є діелектричним матеріалом із високим питомим електричним опором, тоді як розплав базальту є електропровідним;
- розплав базальту, у наслідок присутності значної кількості окислів заліза, є непрозорим для інфрачервоного випромінювання, що значно ускладнює процес розігріву печі;
- базальтовій щебінь являє собою гетерофазну систему, що містить у собі кристалічні та аморфні складники з різним хімічним та кристалічним складом, теплоємністю, скритою теплотою і температурою плавлення.

Також унаслідок теплової історії сировини, а саме завдяки її вулканічному походженню, процес варки базальтового скла суттєво відрізняється від класичного процесу скловаріння, що добре описаний у спеціальній літературі та має п'ять наступних технологічних стадій [84-90]:

1. стадія хімічних реакцій (силікатоутворення);
2. стадія отримання розплаву без залишкових твердих включень (склоутворення);
3. стадія вивільнення скломаси від газових пухирців (освітлення);

4. стадія придбання скломасою хімічної, фізичної та температурної однорідності (гомогенізація);
5. стадія охолодження скломаси до заданої температури виробки (остудження).

На відміну від класичної шихти, що використовується для варки скла, гірські магматичні породи складаються не з окремих оксидів, а з мінеральних сполук силікатів таких як альбіт $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, олівін $(\text{Mg,Fe,Mn})_2\text{SiO}_4$, авгіт $(\text{Ca, Mg, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al, Ti})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$, діопсид $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ та інші [15, 52, 57, 71, 91]. Тому стадію силікатоутворення у випадку отримання базальтових розплавів можна виключити з процесу скловаріння.

Таблиця 1.2 містить температури плавлення основних мінеральних компонентів, які можуть бути присутні в базальтовій породі.

Таблиця 1.2 – Температура плавлення мінеральних компонентів присутніх у базальтових породах

Мінеральний компонент базальту	Температура плавлення
Плагіоклаз	1100–1250° C Альбіт $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, 1550° C Анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
Піроксен	1540–1550° C Композиції на основі MgO_4SiO_2 , 1300–1315° C Композицій на основі FeO_4SiO_2 .
Олівін	1205° C фаяліт Fe_2SiO_4
$(\text{MgFe})_2 [\text{Si}_2\text{O}_4]$	1895° C форстерит Mg_2SiO_4
Магнетит Fe_3O_4	1591–1597° C
Кварц SiO_2	1750° C
Ільменіт FeTiO_3	1365° C
Апатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F, Cl, OH})$	1660° C

Склоутворення (плавлення) відбувається в певному інтервалі температур до встановлення рівноваги між твердою та рідкою фазами зі збереженням у розплаві певної кількості пухирців, свилів та шлірів.

Свилі - це включення в основній скломасі чужорідного скла у вигляді полос або волокон. Шліри — більш грубі склоподібні включення округлої форми.

Як правило, ця стадія при варінні промислового скла відбувається в діапазоні температур від 1150°C до 1250°C , а для базальтових розплавів температурний інтервал зміщується в бік підвищених температур та становить 1250°C – 1450°C . При цьому важливим є окислення двовалентного заліза до тривалентного, оскільки зсув рівноваги в бік збільшення концентрації Fe^{3+} суттєво впливає на прискорення процесу плавлення.

В процесі дегазації зі скломаси видаляються видимі газові включення. Процеси дегазації в базальтовому розплаві стають помітними в області температур починаючи з 1400°C – 1500°C , коли в'язкість розплаву менша за $10\text{ Па}\cdot\text{с}$. Однак із підвищенням температури в печі до 2300°C – 2500°C процеси плавлення, газовиділення та гомогенізація відбувається помітно більш бурхливо та швидко, при цьому видаляється основна частина свилів. Вплив параметрів варіння скла на властивості скляних волокон досліджена в роботах [91-97]. У роботах [98-102] досліджено вплив параметрів витяжки базальтового неперервного волокна на основні властивості ровінгу.

Під час швидкому індукційному нагріві базальту до температур, що перевищують 2000°C відбувається процес повного плавлення всіх можливих тугоплавких мікрокристалічних домішок, що входять до складу базальтової шихти [79-80]. Цей ефект є основою для використання методу перегрітих розплавів для виготовлення високоякісних базальтових продуктів, запропонованому в патенті [103]. Для досягнення необхідної робочої в'язкості при виробі волокон температуру розплаву знижують. У цьому полягає процес остудження розплаву.

Індукційна піч з мідним водоохолоджуваним тиглем складається з низки, закріплених по колу мідних пластин, що утворюють циліндричну поверхню. Дно печі складається з кількох мідних кругових секторів, що не мають водяного охолодження. На зовнішній частині кожної бічної пластини припаяна вигнута

мідна трубка через яку циркулює охолоджуюча рідина. Одна пластина, що називається зливною, має спеціальну конструкцію, що передбачає видавання надлишкового розплаву методом переливу. Верхня частина кожної пластини також має по декілька неглибоких вертикальних розрізів, що опускаються на кілька сантиметрів нижче рівня розташування індуктора. Загальний вигляд плавильної частини, що ілюструє принцип її роботи, зображений на рисунку нижче.

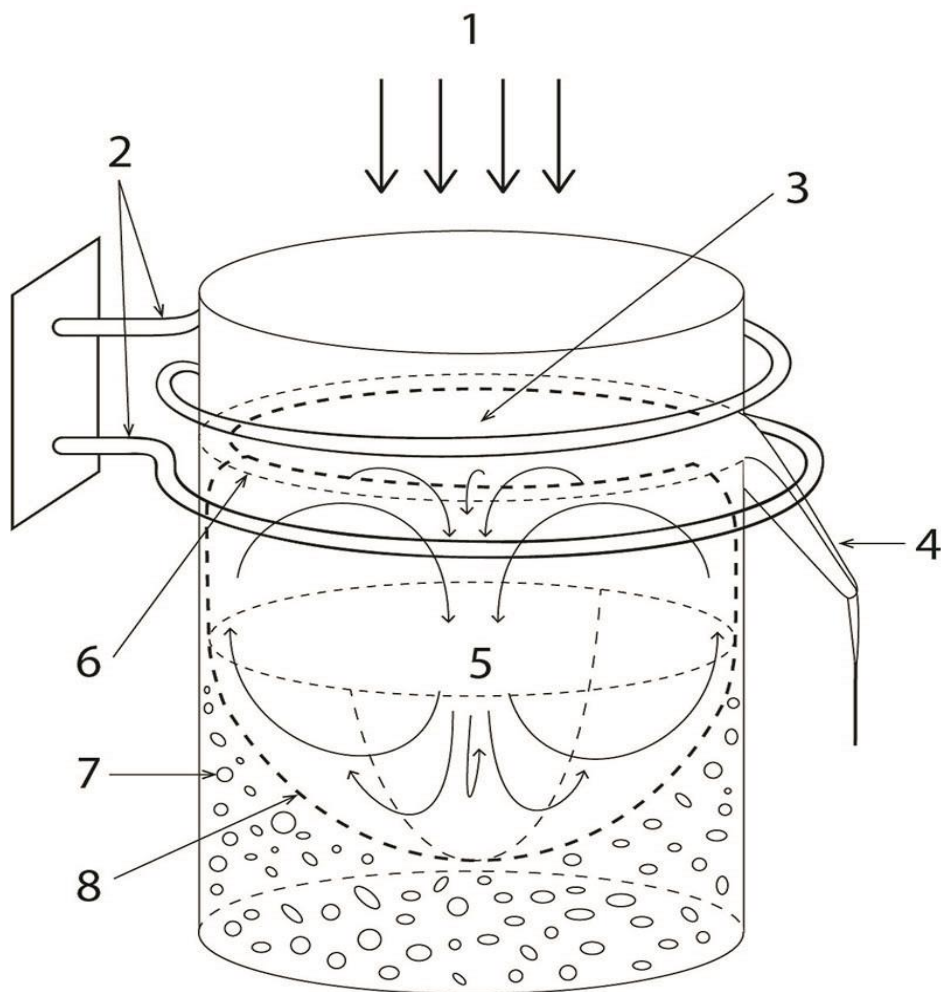


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення плавильної частини індукційної печі.

Шихта з бункеру-накопичувача неперервним потоком 1 подається на поверхню дзеркала розплаву 3. За допомогою мідного водоохолоджуваного індуктора 2 в частині розплаву, прилеглої до зони індуктора генеруються потужні індукційні струми, що розігрівають розплав. Видавання розплаву відбувається методом переливу через водоохолоджуваний зливний носик 4, що

розташований на висоті дзеркала розплаву 6. У середині тиглю відбувається інтенсивне перемішування розплаву 5, яке має електромагнітну та конвекційну складову. Дно печі захищає шар непроплавленої шихти 7, який переходить у тонкий гарнісажний шар 8 в зоні індуктора. Зони пластин, що перебувають на рівні індуктора, є найбільш уразливими для ерозії з боку розплаву.

Щілини в пластинах та між ними дають можливість високочастотному електромагнітному полю, що генерує кільцевий індуктор потрапляти всередину розплаву, та викликати вихрові струми Фуко, що розігрівають розплав. Індуктор печі під'єднаний до високочастотного генератора, що працює на промисловій частоті 0.44 МГц. При цьому діаметр тигля складає 0.45 м, а висота 0.5 м. Середня продуктивність печі за розплавом складає приблизно 150–160 кг/год, витрата електроенергії на кілограм розплаву – приблизно 2.0–2.1 кВт/год/кг, типова температура в верхній частині печі приблизно 2300° С – 2500° С, температура видавання розплаву 2100° С – 2150° С. Основні втрати енергії відбуваються через бічні стінки завдяки теплопередачі та через поверхню ванни розплаву завдяки інфрачервоного випромінювання та конвекції повітря. Мінімізація втрат через верхню поверхню здійснюється шляхом її екранування дрібними частинками базальтової шихти у вигляді пилу, що постійно плаває на поверхні розплаву. Питома вага втрат через бічну поверхню зменшується у разі збільшення проникнення поля всередину розплаву. Це може бути досягнуто шляхом зменшенням робочої частоти генератора та збільшення діаметру тигля та індуктора. Сьогодні нами ведеться робота з переходу на напівпровідникові генератори з частотою 0.22 МГц, що дозволить суттєво покращити всі економічні показники роботи плавильного комплексу.

Кожна технологічна лінія для індуктивної плавки діелектричних матеріалів у мідному водоохолоджуваному тиглі має проблему холодного старту. В залежності від вимог до хімічної чистоти отриманого розплаву можуть використовуватися різні методи стартового розігріву шихти з метою отримання електропровідного кільця з розплаву. У випадку базальту

використовується найпростіший спосіб, що ґрунтується на створенні за допомогою графітового порошку електропровідного кільця концентричного до індуктора.



Рисунок 1.3 – Процес холодного старту індукційної печі з мідним водоохолоджуваним тиглем за допомогою графітового порошку.

У процесі варіння базальтового розплаву може відбуватися часткове відновлення заліза, що входить до складу шихти у вигляді оксидів. Однак відновлене залізо має питому вагу, що практично втричі перевищує питому вагу розплаву. Тому це залізо накопичується в донній частині печі та видаляється звідти під час регламентних робіт раз на 1-2 місяці. Видалене залізо має дуже низький вміст вуглецю, менше 0.15%, та становить окремий інтерес для деяких застосувань.

Висновки

Наявність мікрокристалічних включень створює дефекти структури всередині об'єму волокна та негативно позначається на його міцності на розрив.

Використовуючи газові печі практично неможливо досягнути стовідсоткової аморфності вироблених волокон. Оскільки при збільшенні

температури розплаву до 1600°C і вище значно прискорюється процес руйнування футерування печі та інтенсивність забруднення розплаву продуктами цього руйнування.

Також, газовим факелом практично неможливо прогріти базальтовий розплав більше ніж на 10-15 см, оскільки базальтовий розплав є непрозорий для інфрачервоного випромінювання. Крім того, при збільшенні температури розплаву до 1600°C серйозно зростає витрата газу, який необхідно спалити для отримання кілограма розплаву.

На нашу думку описані вище фактори є фундаментальними обмеженнями, стримуючими створення високоефективних багатотоннажних виробництв якісних волокон різних типів на базі дешевої однокомпонентної і екологічно чистої мінеральної сировини у вигляді щєбня гірських порід.

Використання способу індукційної гарнісажної плавки дозволяє вирішити проблему забруднення розплаву продуктами руйнування вогнетривких матеріалів, використовуваних для футерування газових печей.

Найбільш ефективною та апробованою в даний час являється конструкція високотемпературної печі, яка базується на індукційній плавці шихти в мідному водоохолоджуваному тиглі. Печі такого типу дозволяють отримувати від 45 до 200 кілограмів високотемпературного розплаву на годину.

Питомі витрати електроенергії на отримання одного кілограма розплаву коливаються від 2.3 КВт/кг для малопродуктивних печей та до 1.9-2 КВт/кг для високопродуктивних печей.

Використання подібних плавильних агрегатів дозволяє достатньо легко отримувати розплав із температурою приблизно $2250\text{--}2350^{\circ}\text{C}$ в зоні індуктора або плазмового розряду та $2100\text{--}2150^{\circ}\text{C}$ у зоні видавання розплаву. Це гарантовано дозволяє забезпечити подачу 100% аморфного розплаву на пристрій диспергування.

2. ЗАСТОСУВАННЯ БАЗАЛЬТОВОГО ШТАПЕЛЬНОГО ВОЛОКНА У ЯКОСТІ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ТРУБОПРОВОДІВ ТА АГРЕГАТІВ, ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ТА ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНІ НОРМАТИВИ

2.1 Теплоізоляційні нормативи по енергозбереженню для високотемпературних трубопроводів та агрегатів розташованих на відкритому повітрі

В даний час в Україні працює велика кількість промислових підприємств на території яких знаходяться сотні кілометрів високотемпературних трубопроводів. Робота цих об'єктів в Україні регламентується застарілими будівельними нормами і правилами, зокрема, БНіП 2.04.14-88 "Теплова ізоляція обладнання і трубопроводів" [104], прийнятим ще в 1988 році. У багатьох випадках не виконуються навіть ці безнадійно застарілі норми, які не враховують, що за останні десятиріччя ціни на енергоносії для промислових підприємств України зросли більше ніж в 10 разів.

Оскільки за роки незалежності України не були розроблені нові загальнодержавні нормативні документи, а старі вже безнадійно застаріли і не відповідають сучасній ситуації, у багатьох фінансово-промислових груп та підприємств виникла потреба в створенні ефективних і гнучких внутрішньо-корпоративних стандартів з енергозбереження, подібних до тих, що існують у більшості провідних західних компаній. Зазвичай, ці стандарти містять правила виконання теплоізоляційних робіт, систему контролю якості робіт та теплоізоляційних матеріалів, що використовуються. Важливою частиною цих стандартів є наявність ґрунтовних таблиць рекомендованих оптимальних значень товщини та густини теплоізоляційного шару з урахуванням температури

теплоносія, діаметру трубопроводу, режиму його роботи, типу ізоляційного матеріалу, зовнішніх кліматичних та температурних умов, ціни на енергоносії.

Метою виконаної в цьому розділі роботи стало написання програм для обчислення теплових потоків через поверхню теплоізоляції високотемпературних трубопроводів і агрегатів, а також визначення температури на зовнішній поверхні теплоізоляції. Ці данні були використані для знаходження значень товщини теплоізоляції, які б відповідали заданим потокам та температурам. На основі проведених розрахунків були складені детальні таблиці товщин теплоізоляції, оптимальних з точки зору фінансових витрат. У якості теплоізоляційного матеріалу розглядали мати з базальтових тонких та супертонких волокон. Розрахунки проводили для трубопроводів і агрегатів, розташованих на відкритому повітрі, з температурним діапазоном тепло носія від +20 до +600 °С для випадків низького, середнього і високого рівнів енергозбереження.

Відомо [105-108], що просторовий процес переносу тепла описується фундаментальним рівнянням теплопровідності, відкритим Жаном Батистом Жозефом Фур'є 1822 році:

$$\mathbf{q} = -\lambda \text{grad}(t), \quad (2.1)$$

тут \mathbf{q} – вектор потоку тепла, λ – коефіцієнт теплопровідності, що в загальному випадку анізотропного середовища може залежати від координат і температури, t – функція, що описує температурне поле і в загальному випадку може залежати від координат і часу. В подальшому ми розглядатимемо виключно стаціонарні процеси переносу тепла. В цьому випадку залежність теплового поля від часу зникає.

Оскільки при розповсюдженні тепла температура в різних точках простору відрізняється, то надзвичайно важливо знати залежність коефіцієнту теплопровідності λ від температури. Експеримент показує, що для значної кількості матеріалів, в тому числі для волокнистої теплоізоляції, ця залежність дуже добре описується лінійним законом [15, 107, 109-111]:

$$\lambda = \lambda_0(1 + b(t - t_0)). \quad (2.2)$$

Тут λ_0 – коефіцієнт теплопровідності матеріалу при температурі t_0 , b – стала для конкретного матеріалу величина, що визначається експериментальним шляхом. В подальшому ми будемо користуватися температурною шкалою Цельсія, і вважатимемо що $t_0 = 0^\circ\text{C}$. В цьому випадку формула (2) дещо спроститься:

$$\lambda = \lambda_0(1 + bt). \quad (2.3)$$

В останній формулі t – температура в градусах Цельсія, λ_0 – коефіцієнт теплопровідності при нульовій температурі. У випадку волокнистої теплоізоляції величини λ_0 та b залежать від середньої товщини штапельних волокон та густини полотна. В наступній таблиці ми наведемо експериментальні дані по вимірюванню методом стаціонарного теплового потоку значень b та λ_0 , для різних типів базальтових волокон [15, 109-110]. Дані отримані за умов фіксованої густини утеплювача 100 кг/м^3 .

Таблиця 2.1 – Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури для різних типів базальтових волокон при фіксованій густині полотна 100 кг/м^3 .

Тип базальтового волокна	Середній діаметр волокон, мікрон	Залежність λ від температури t , [Вт/(м·°C)]	$\lambda(50^\circ\text{C})$ Вт/(м·°C)	$\lambda(300^\circ\text{C})$ Вт/(м·°C)	$\lambda(500^\circ\text{C})$ Вт/(м·°C)
Мікротонке	0.6	$0.0238+0.000128t$	0.0313	0.0685	0.0983
Ультратонке	0,75	$0.0250+0.000125t$	0.0322	0.0686	0.0977
Супертонке	1.2	$0.0291+0.00014t$	0.0372	0.0779	0.1105
Скломікро-кристалічне	1.2	$0.0291+0.00015t$	0.0378	0.0814	0.1163
Тонке 1	6	$0.0360+0.000193t$	0.0472	0.1035	0.1483
Тонке 2	10.3	$0.0355+0.00024t$	0.0494	0.1192	0.1750
Потовщене 1	15	$0.0355+0.000255t$	0.0502	0.1244	0.1838
Потовщене 2	18	$0.0424+0.00025t$	0.0529	0.1296	0.1878

Аналіз експериментальних даних, наведених в останній таблиці, свідчить, що зменшення середнього діаметру волокна призводить до зменшення коефіцієнту теплопровідності. Найбільш яскраво цей ефект проявляється при підвищених температурах. Фізичний механізм цього явища полягає в тому, що для більш тонких волокон спостерігається зростання питомої площі поверхні волокна та зменшення середньої відстані між волокнами, що задає розмір мікро каналів для циркуляції повітря. Це призводить до ускладнення процесів переносу тепла за рахунок конвекції та випромінення, що зменшує значення коефіцієнту теплопровідності.

Також в роботах [109-110] була детально досліджена залежність коефіцієнту теплопровідності від густини полотна при різних температурах для випадку супертонких волокон. Зокрема було встановлено, що при всіх температурах, коефіцієнт теплопровідності має характерний мінімум за густини 75-90 кг/м³.

Таблиця 2.2 – Залежність коефіцієнта теплопровідності БСТВ з середнім діаметром 1.2 мікрона від температури при різних густинах полотна [109-110].

Густина, кг/м ³	Залежність λ від температури t , [Вт/(м·°C)]	$\lambda(0^{\circ}\text{C})$ Вт/(м·°C)	$\lambda(50^{\circ}\text{C})$ Вт/(м·°C)	$\lambda(300^{\circ}\text{C})$ Вт/(м·°C)
20	$0.0337+0.000288 t$	0.0337	0.0505	0.1342
50	$0.0302+0.000139 t$	0.0302	0.0383	0.0787
75	$0.0279+0.000135 t$	0.0279	0.0358	0.0750
100	$0.0291+0.000140 t$	0.0291	0.0372	0.0779
150	$0.0302+0.000146 t$	0.0302	0.0387	0.0812
200	$0.0326+0.000156 t$	0.0326	0.0416	0.08699

Враховуючи дані, що наведені вище, і те що стандарт виготовлення БСТВ допускає варіацію середнього діаметру волокна в межах 1-3 мікрона, в більшості

нормативних документів з енергозбереження рекомендують використовувати формулу:

$$\lambda = 0.031(1 + 0.00014 \cdot t) \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot ^\circ\text{C}} \right]. \quad (2.4)$$

Для базальтового тонкого волокна аналогічна формула має наступний вигляд:

$$\lambda = 0.038(1 + 0.00018 \cdot t) \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot ^\circ\text{C}} \right]. \quad (2.5)$$

У випадку довгого циліндричного трубопроводу радіусу r_1 , що вкритий, шаром теплової ізоляції товщиною $d = r_2 - r_1$, в рівнянні (2.1) можна перейти до циліндричної системи координат, вісь якої співпадає з віссю трубопроводу. Будемо вважати, що довжина трубопроводу значно більша за його діаметр. В цьому випадку задача зведеться до одновимірної, а питомий тепловий потік на одиницю довжини не буде залежати від полярного кута.

Оскільки всередині теплоізоляції відсутні будь які джерела тепла, то в стаціонарному режимі потік тепла через бічну поверхню любого з коаксіальних циліндрів з радіусом r , в межах $r_1 < r < r_2$, буде сталою величиною, що не залежить від r . Позначимо цю лінійну величину теплового потоку через $q \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м}} \right] = \text{const}$. У випадку усталеного стаціонарного теплового потоку рівняння (2.1) в циліндричній системі координат зведеться до звичайного диференційного рівняння від однієї змінної r :

$$q = -2\pi r \lambda(t) \frac{\partial t}{\partial r}, \quad r_1 < r < r_2. \quad (2.6)$$

Для дослідження теплових втрат через поверхню теплоізоляції, необхідно доповнити рівняння (2.6) відповідними граничними умовами.

Будемо вважати, що всередині металевої труби радіусу r_1 відбувається транспортування теплоносія з температурою t_1 . Оскільки теплопровідність сталі значно перевищує теплопровідність волокна, то температура на границі контакту труба-волокно буде з високою точністю співпадати з температурою теплоносія.

Температуру на зовнішній поверхні ізоляційного шару позначимо через t_2 . В цьому випадку

$$t_1 = t(r_1), \quad t_2 = t(r_2). \quad (2.7)$$

Позначимо через t_a температуру зовнішнього середовища. Оскільки ми розглядаємо випадок гарячого трубопроводу, то очевидно що

$$t_1 > t_2 > t_0. \quad (2.8)$$

Також ми повинні доповнити рівняння (2.6) граничними умовами на зовнішній поверхні ізоляції. На цій поверхні відбувається конвекційний теплообмін між зовнішньою стінкою і оточуючим повітрям. В цьому випадку величина теплового потоку задається відомою формулою Ньютона-Ріхмана [105-108]:

$$q = A(t_2 - t_a)S. \quad (2.9)$$

Тут A - коефіцієнт тепловіддачі, що визначається експериментальним шляхом, S – площа поверхні теплообміну. В нашому випадку

$$q = 2\pi r_2 A(t_2 - t_a). \quad (2.10)$$

Дослідження показують, що для циліндричного трубопроводу коефіцієнт тепловіддачі залежить від швидкості вітру і кута між віссю трубопроводу і напрямком руху вітру та від просторової орієнтації трубопроводу. Подальші обчислення проводились для випадку горизонтальних трубопроводів, що обдуваються вітром з постійною швидкістю, яка відповідає середньостатистичним метеорологічним даним для території України. В цьому випадку існуюча нормативно-технічна документація рекомендує при розрахунках теплових втрат вважати, що

$$A = 29 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}}. \quad (2.11)$$

Таким чином маємо дві крайові умови на внутрішній і зовнішній бічній поверхні ізоляції:

$$t(r_1) = t_1, \quad t(r_2) = t_2 = t_a + \frac{q}{2\pi r_2 A}. \quad (2.12)$$

Нескладно пересвідчитись, що змінні в рівнянні (2.6) можуть бути легко розділені, а рівняння проінтегроване:

$$\frac{q \cdot dr}{2\pi r} = -\lambda_0 (1 + bt) \cdot dt, \quad (2.13)$$

або

$$\frac{q}{2\pi} \ln(r) + C = -\lambda_0 \left(t + \frac{bt^2}{2} \right). \quad (2.14)$$

Сталу інтегрування C , температуру на зовнішній поверхні t_2 і величину питомого теплового потоку q необхідно визначити використовуючи граничні умови (2.12) на поверхнях ізолюючого шару і умови зшивки рішень:

$$\begin{aligned} \frac{q}{2\pi} \ln(r_1) + C &= -\lambda_0 \left(t_1 + \frac{bt_1^2}{2} \right), \\ \frac{q}{2\pi} \ln(r_2) + C &= -\lambda_0 \left(t_2 + \frac{bt_2^2}{2} \right), \\ t_2 &= t_a + \frac{q}{2\pi r_2 A}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Система з трьох алгебраїчних рівнянь (2.15) містить три невідомі параметри C , t_2 і q . Після нескладних, але дещо громіздких перетворень, формула для питомого теплового потоку через границю ізолюючого шару набуде остаточного вигляду:

$$\begin{aligned} q = -2\pi r_2 A \left\{ \left(t_a + \frac{1}{b} \right) + \frac{Ar_2}{b\lambda_0} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \right. \\ \left. - \left[\left(t_1 + \frac{1}{b} \right)^2 + \frac{2r_2 A \left(t_a + \frac{1}{b} \right)}{b\lambda_0} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) + \frac{A^2 r_2^2}{b^2 \lambda_0^2} \ln^2 \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \right]^{1/2} \right\}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Формула (2.16) та остання з формул (2.15) повністю вирішують задачу про знаходження питомих теплових втрат і температури на поверхні ізоляції для випадку горизонтального гарячого трубопроводу. Ці формули неодноразово використовувалися нами в якості базових для розрахунку теплових втрат на промислових об'єктах та знаходження оптимальних типів і товщин теплоізоляції. Слід відзначити, що в практичній роботі для деяких випадків ми використовували не лише наведені вище значення коефіцієнтів теплопровідності, але і більш високі, відповідно до рекомендацій відомчих нормативних документів [112-116].

БСТВ, при високих температурах, має значно кращі коефіцієнти теплопровідності в порівнянні з БТВ, а також в рази триваліший термін служби. Але, з іншого боку, вартість кілограма БТВ в два-три рази менше вартості кілограма БСТВ. Виконані нами оцінки показали, що для температурного діапазону 20-250°C в якості ізоляційного матеріалу економічно доцільно використовувати БТВ, а для діапазону 250-700 °C - БСТВ. Такий підхід був використаний при виконанні розрахунків та складанні таблиць.

Для розрахунків товщини теплоізоляції з БТВ закладалася густина полотна в конструкції 100-125 кг/м³ та, згідно [111], коефіцієнт розрахункової теплопровідності матеріалу $\lambda_k = 0,043 + 0,00022 t_m$. Для теплоізоляції з БСТВ закладалася оптимальна густина полотна в конструкції 75-90 кг/м³ та коефіцієнт розрахункової теплопровідності матеріалу $\lambda_k = 0,035 + 0,00017 t_m$.

Значення зовнішньої температури + 9°C, що відповідає середньорічній температурі навколишнього середовища на території України.

Отримані таблиці з товщинами теплоізоляційного шару для низького, середнього та високого рівнів енергоефективності приведені в додатку Б.

Слід зауважити, що розвинена в цьому розділі модель, заснована на рівнянні Фур'є, повністю аналогічна опису явища електропровідності, заснованому на законі Ома [105, 106], і може розглядатися лише в якості лінійного наближення при описанні процесу переносу тепла. При певних умовах, в тепловій ізоляції може спостерігатися явище теплового пробоя, аналогічне до явища електричного пробоя. В цьому випадку тепловий опір конструкції може зменшуватися в десятки 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 при використанні на високотемпературних об'єктах виробів із зниженою до 60 $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ густиною полотна.

Також, БСТВ отримане за допомогою методу вертикального роздуву повітрям має одну суттєву відмінність від волокна, отриманого за допомогою

класичного дуплекс процесу. В першому випадку волокна хаотично орієнтовані в просторі і можуть легко відпресовуватися до необхідної густини. При дуплекс процесі волокна мають планарну орієнтацію і полотно має структуру «листяного тіста». Порожнини, що розділяють різні шари полотна є каналами для утворення конвекційних потоків і сприяють тепловому пробію ізоляції.

Отримані таблиці товщин теплоізоляції, оптимальних з точки зору фінансових витрат, наведено в додатку Б.

2.2 Аналіз економічної ефективності застосування теплоізоляції з базальтового супертонкого волокна на високотемпературних трубопроводах

Постійне зростання вартості енергоносіїв і підвищення стандартів екологічної та пожежної безпеки, а також заходи щодо стримування глобальних кліматичних змін вимагають широкого впровадження в будівельну практику, більш досконалих неорганічних теплоізоляційних матеріалів. Вельми перспективними в цьому відношенні безумовно є вироби із базальтового супертонкого волокна (БСТВ) [117].

Мета цього дослідження - аналіз економічних аспектів використання теплоізоляції з БСТВ і порівняння економічної доцільності застосування теплоізоляційних матеріалів із базальтового тонкого волокна (БТВ) і БСТВ. Усі розрахунки будемо робити на основі формул чинного БНіПу 2.04.14-88 [104], модифікованих із використанням точних рішень рівняння теплопровідності для циліндричних об'єктів, наведених у попередньому розділі. Для порівняльного аналізу обрані типові горизонтальні сталеві циліндричні трубопроводи гострої пари.

Усі розрахунки проводилися на прикладі сталевого трубопроводу діаметром 400мм. Температура носія 450°С. Значення зовнішньої температури - 9.5°С, що відповідає середньорічній температурі на території України. Знайдено

оптимальні товщини для ізоляції з БТВ і БСТВ і обчислені повні фінансові втрати під час експлуатації метра ізолюваного трубопроводу, а також питомий річний економічний ефект у гривнях на погонний метр для ізолюваного трубопроводу. Всі розрахунки проводилися виходячи з існуючої на сьогодні для підприємств хімічної промисловості середньої ціни на газ 3 грн/м³. Середню теплотворну здатність газу вважали рівною 8000 Ккал/м³ а, коефіцієнт корисного дії тепло генеруючого агрегату 90%. Вважаємо, що трубопровід знаходиться в режимі цілорічної безперервної експлуатації. Порівняльні результати наведено в таблиці 2.3:

Таблиця 2.3 – Порівняльна характеристика економічних аспектів теплоізоляції з БСТВ та БТВ

Ізоляційний матеріал	БТВ	БСТВ
Густина теплоізоляції кг/м ³ після ущільнення згідно з БНіП 2.04.14-88	150	75
Оптимальна товщина ізоляції мм	240	355
Приблизна вартість грн/кг	12	24
Питома вартість теплоізоляції грн/м	868.58	1515.64
Середньорічні теплові втрати на одиницю довжини трубопроводу Вт/м	397.99	176.34
Питома економія енергії завдяки застосування теплоізоляції в (Вт·год)/м	15654.91	15876.56
Термін окупності діб	18.49	21.87
Повні фінансові втрати під час експлуатації метра ізолюваного трубопроводу грн/(м·рік).	1741.19	737.21

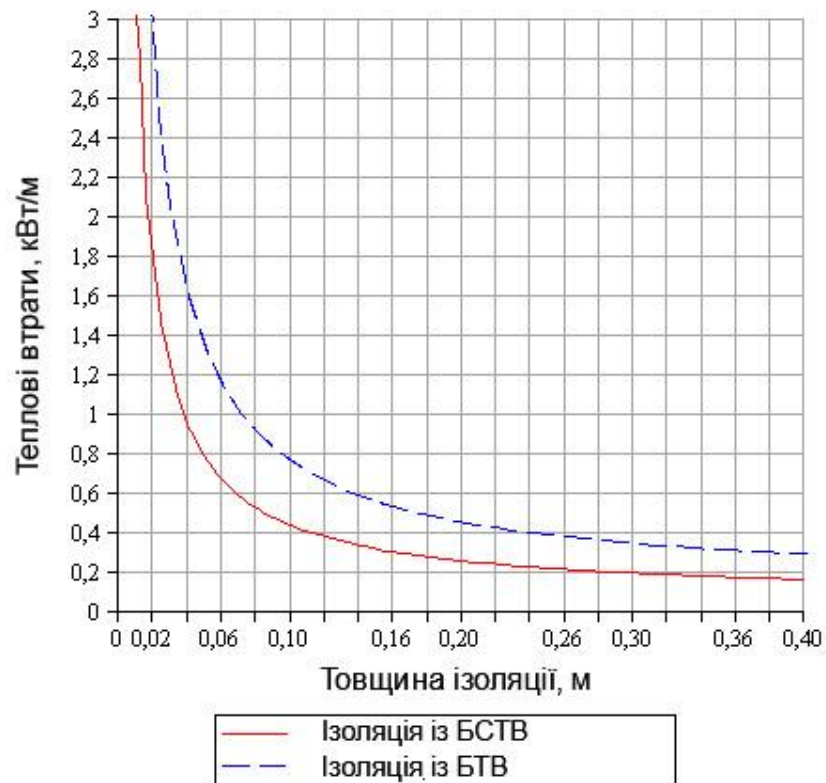


Рисунок 2.1 – Графік залежності питомої потужності теплових втрат кВт/м від товщини ізоляції в м, для ізольованого трубопроводу.

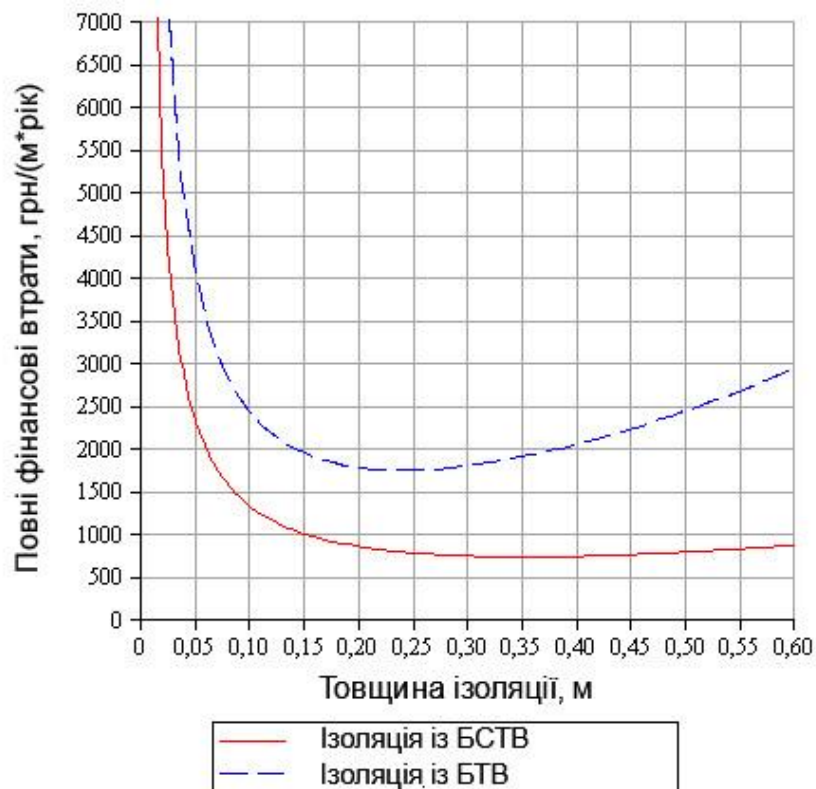


Рисунок 2.2 – Графік залежності повних фінансових втрат при експлуатації метра ізольованого трубопроводу грн/(м*рік) від товщини ізоляції в метрах.

Висновки

Більшість діючих в Україні нормативних актів з енергозбереження є безнадійно застарілими, оскільки були прийняті ще тридцять років назад, при ціні на енергоносії в 10 разів менші ніж сучасні.

Написано програми для обчислення теплових потоків через поверхню теплоізоляції високотемпературних трубопроводів і агрегатів, а також визначення температури на зовнішній поверхні теплоізоляції. Ці данні були використані для знаходження значень товщини теплоізоляції, які б відповідали заданим тепловим потокам та температурам на поверхні ізоляції. На основі проведених розрахунків були складені детальні таблиці товщин теплоізоляції, оптимальних з точки зору фінансових витрат. У якості теплоізоляційного матеріалу розглядали мати з базальтових тонких та супертонких волокон. Розрахунки проводили для трубопроводів і агрегатів, розташованих на відкритому повітрі, з температурним діапазоном тепло носія від +20 до +600 °С для випадків низького, середнього і високого рівнів енергозбереження.

Відмічено, що для запобігання теплового пробою та швидкої деградації теплоізоляційного шару, на трубопроводах перегрітого пару необхідно використовувати полотна БСТВ з густиною не менше ніж $85-90 \text{ кг/м}^3$.

З отриманих результатів видно, що при нинішній вартості енергоносіїв, ізоляція з БТВ не може зрівнятися за економічною ефективністю з ізоляцією з БСТВ. Кілограм утеплювача з БСТВ коштує на ринку України приблизно вдвічі дорожче, ніж БТВ. Однак, завдяки покращеним теплоізоляційним характеристикам, в 2-3 рази більшого терміну служби, можливості використання більш продуктивного й дешевого пневматичного способу укладання [118-120] та застосування матеріалу меншої густини, економічний ефект від використання БСТВ у багатьох випадках значно перевищує випадок БТВ. Цей ефект проявляється тим яскравіше, чим більша різниця температур між поверхнею, що ізолюється, та навколишнім середовищем та значно зростає у разі збільшення ціни на енергоносії.

3. МЕТОД ПНЕВМАТИЧНОГО УКЛАДАННЯ ВОЛОКНИСТОЇ ІЗОЛЯЦІЇ. ЗАСТОСУВАННЯ В КАРКАСНОМУ БУДІВНИЦТВІ. НОВІ ІЗОЛЯЦІЙНІ СУМІШІ НА ОСНОВІ ГРАНУЛ ТА НЕ ГРАНУЛЬОВАНИХ СУПЕРТОНКИХ ВОЛОКОН

3.1 Системи теплоізоляції та вогнезахисту на основі базальтового супертонкого волокна «MAGMAWOOL» для пневматичного укладання

Практика розвинених країн доводить, що найбільш прогресивним способом виконання робіт з ефективною теплоізоляцією промислового обладнання, будівельних об'єктів та з створення надійних систем вогнезахисту є пневматичне укладання мінерального волокна з використанням різних в'язучих або без них. Це може бути скляне штапельне волокно товщиною 2-3 мкм, як у випадку компаній «Johns Manville», «Owens Corning», «Knauf Insulation», «CertainTeed», або аналогічне за товщиною базальтове волокно «Amerrock Products». Проведений нами аналіз інформації про розробки та результати робіт провідних світових виробників мінерального волокна свідчить, що характерною тенденцією останніх років є помітне зростання обсягів виробництва та кількості продуктів для пневматичного укладання.

Застосування методу пневматичного укладання має значні переваги перед ручним укладанням теплоізоляції [118-119]. Насамперед це суттєво більша продуктивність праці, стабільно вища якість, низька вартість та менші терміни виконання робіт. Пневматичне укладання дозволяє 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 каркаса. Дослідження показують, що у разі ручного укладання, навіть кваліфікованими робітниками, в обсязі утеплювача залишається не менше

4% порожнин, утворених швами, областями 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.

Зниження конвекційних потоків повітря між холодною та теплою поверхнями призводить до значного зменшення конденсації вологи в обсязі утеплювача, що примикає до холодної стінки. У багатьох випадках це дозволяє відмовитися від використання парового бар'єру у вигляді полімерних плівок. Відомо, що накопичення вологи усередині утеплювача значно погіршує його ізоляційні властивості та зменшує термін служби, помітно збільшує вагу споруди, що навіть може служити причиною її обвалу.

Пневматичний метод надає можливість укладання волокна у важкодоступні та герметично закриті порожнини будь-яких нестандартних геометричних розмірів та кривизни, у тому числі купольного типу. Також, це найбільш технологічний спосіб укладання волокна у разі використання модернізованих каркасів, що не містять наскрізних елементів конструкції, які є містками холоду та істотно знижують вогнестійкість споруди.

У разі виконання робіт з пневматичного укладання, поверхня, на яку укладається волокно, не вимагає будь-якої складної попередньої підготовки. Лише під час виконання робіт з вологого укладання бажано обприскати поверхню, на яку відбувається напилення розчином в'язучої речовини або просто водою.

Технологія пневматичного укладання дозволяє створювати спеціальні багатошарові покриття, елементи яких можуть відрізнятися густиною та хімічним складом.

Дана технологія є повністю безвідходною. Будь-яка надмірна кількість видутого матеріалу може бути зібрана та використана повторно. На будівельні

об'єкти вата може поставлятися запресована до густини 135–140 кг/м³, у брикетах вкритих полімерною плівкою.

Незважаючи на те, що продукти для пневматичного укладання мають, як правило, більш високу вартість, а їх інсталяція вимагає застосування додаткового обладнання, у кінцевому рахунку використання пневматичного методу є виправданим для переважної більшості випадків виконання робіт з теплоізоляції та вогнезахисту.

Найбільш поширеними на пострадянському ринку теплоізоляції є волокнисті утеплювачі зі скловолокна, шлаковати, базальту. Як правило, вони використовуються у вигляді м'яких матів для ручного укладання в порожнини, або у вигляді плит різної жорсткості для теплоізоляції фасадів, плоских покрівель, підлог. Продукт, який пропонується покупцеві, здебільшого не можна вважати повністю неорганічним матеріалом, оскільки він містить в своєму складі органічні в'язучі речовини. Вміст в'язучих речовин коливається від декількох відсотків, в разі матів, до 10-15%, в разі жорстких плит. Це призводить до того, що подібні матеріали можна лише умовно називати негорючими. За певних умов відбувається вигорання органічного в'язучого з виділенням цілого спектру токсичних сполук. Статистика показує, що цей токсичний дим є набагато більш небезпечним чинником, ніж тепло, що виділяється під час згорання органічного в'язучого. Він загрожує здоров'ю людей, які перебувають у зоні займання, та є причиною їх загибелі в переважному числі випадків.

З іншого боку, роботи з укладання традиційних матеріалів у порожнини при каркасному будівництві або при утепленні фасадів виконуються повністю ручним способом і є досить дорогі. Якість їхнього виконання погано піддається контролю, а використання мінеральних волокон, що містять фенолформальдегідні, карбамідоформальдегідні або інші потенційно небезпечні органічні в'язучі істотно погіршує якість повітря всередині приміщень та прирікає людей, що перебувають всередині будинку, на постійний та багаторічний контакт з випарами фенолу, формальдегіду та аміаку. Ці речовини

є сильними алергенами та канцерогенами, тобто можуть сприяти виникненню алергічних реакцій, астми та онкологічних захворювань.

Протилежно інша ситуація має місце у разі використання базальтового супертонкого волокна для пневматичного укладання [118-119]. Волокно виготовляється з однокомпонентної базальтової сировини. Повна відсутність органічних в'язучих призводить до того, що волокно абсолютно не виділяє токсичних сполук ні в процесі звичайної експлуатації, ні під час пожежі. До того ж, воно є негорючим. Відсутність порожнин та стиків в обсязі утеплювача та в області прилягання до елементів каркаса додатково перешкоджає поширенню полум'я та диму. Це забезпечує набагато вищий ступінь захисту людей та будівель під час пожежі. Тому БСТВ для пневматичного укладання може бути використано під час будівництва об'єктів із підвищеними вимогами до пожежної та екологічної безпеки та навіть у системах вогнезахисту найвищого рівня.

Наш досвід роботи з використанням стандартних пневматичних укладачів з револьверною подачею волокна барабанного типу та системою air-lock показав, що є можливість в досить широких межах (35–160 кг/м³) варіювати густину укладання волокна, використовувати сухий, вологий та комбінований спосіб пневматичного укладання. Правильно підібраний спосіб та параметри укладки, а також тип в'язучого, значно знижують ймовірність усадки утеплювача під час експлуатації та забезпечують зниженні витрати та відсутність втрат в'язучого при вологому укладанні. Якість виконаних робіт здебільшого може бути проконтрольована візуально. Встановлено, що найбільш виправданим для теплоізоляції горизонтальних або слабо похилих поверхонь є спосіб сухої задувки із середньою густиною волокна 55–70 кг/м³. У разі вертикальних або сильно похилих поверхонь бажано використовувати вологу або комбіновану укладку волокна з густиною 70–80 кг/м³. Були проведені тестові задувки волокна з використанням як органічних (акрил, латекс та ПВА), так і неорганічних (рідке скло) водних розчинів. Однак у практичній роботі наші бригади використовують виключно водний розчин натрієвої рідкого скла. Можливий також випуск спеціальних композицій для вологого укладання, коли волокно змішується з

дрібнодисперсним порошком зневодненого в'язучого безпосередньо в камері волокноутворення. Тоді в процесі укладання використовується лише чиста вода.

Ми пробували використовувати для пневматичного укладання БСТВ, отримане дуплексною технологією, та БТВ без в'язучого. Ці спроби закінчувалися практично миттєвим блокуванням механічних вузлів пневматичного укладача, для усунення якого необхідно проводити розбирання блоку активаторів та барабанного пристрою. Таке волокно можна використовувати для пневматичного укладання лише після грануляції. Однак, відомо, що гранульована теплоізоляція не дає тих стабільних теплоізоляційних параметрів, як звичайне волокно, внаслідок виникнення конвекції повітря по поверхні гранул, і тому має обмежене застосування.

Швидкість укладання волокна залежить від використовуваного видувного обладнання та кваліфікації працівників. Укладання модифікованого БСТВ проводилася з використанням досить поширених в Україні пневматичних укладачів фірм Krendl (США), X-Floc (Німеччина) або Tornado (Україна).



Рисунок 3.1. – Фотографія пневматичного укладача виробництва США нижнього професійного рівня KRENDL500, з продуктивністю укладання волокна 250–350 кг/год.

Наш досвід практичної роботи показує, що реальна продуктивність складає 100–110 кг/год у разі використання напівпрофесійних машин типу «KRENDL 450A», «Minifant M99» або «TORNADO 450», та 250–350 кг/год у професійних машин нижнього рівня типу «KRENDL500», «Zellofant M95» або «TORNADO 500».

На жаль, на території пострадянського простору з ізоляційних матеріалів, придатних для пневматичного укладання, до теперішнього часу було присутнє лише целюлозне волокно, виготовлено в результаті переробки макулатури, та теплоізоляційні суміші на основі азбесту.

БСТВ є більш привабливим, оскільки воно володіє низкою цінних переваг перед іншими волокнистими матеріалами, присутніми на ринку, а саме:

- значно більш широкою температурною областю застосування;
- більшою хімічною та вологостійкістю;
- підвищеною механічною та вібраційною міцністю;
- в десятки разів менше абсорбує вологу з повітря в порівнянні зі скловолокном, шлаковатою та целюлозним волокном;
- забезпечує покращену звукоізоляцію об'єктів;
- значно менше, ніж при укладанні целюлозного утеплювача, забруднює повітря пилом та летючим волокном;
- при вологому укладанні забруднення повітря практично відсутнє.

Отже, БСТВ для пневматичного укладання може служити основою для створення систем тепло-, звукоізоляції та систем вогнезахисту преміум класу в житловому будівництві, транспортобудуванні та промисловості. Усі приведені чинники роблять його використання обґрунтованим для зведення енергетично ефективних та екологічно безпечних каркасних будинків, безкаркасних будівель типу шале та, так званих, пасивних будинків. Концепція створення пасивних будинків передбачає використання в конструкціях будівель значної кількості максимально ефективних, недорогих, екологічно чистих, довговічних та пожежобезпечних теплоізоляційних матеріалів, що допускають швидку та якісну механізовану безвідходну інсталяцію. Вважаємо, що за сукупністю

перерахованих властивостей, БСТВ для пневматичного укладання не має аналогів на ринку.

Вельми приваблива також перспектива використання БСТВ у найбільш сучасних системах вогнезахисту підвищеної надійності типу «Amerrock» або «Isolatek International», які наносяться методом вологого пневматичного укладання з використанням неорганічних в'язучих на основі портландцементу та рідкого скла.

3.2 Використання БСТВ у якості видувної теплоізоляції в будівлях на основі легких сталевих конструкцій та дерев'яно-каркасних будинках

Технологія каркасного будівництва на основі легких сталевих тонкостінних конструкцій (ЛСТК) виникла в середині минулого століття й у даний час стрімко набирає популярність в усьому світі. В Україні та Білорусі вже не перший рік працюють понад десяток компаній, що пропонують широкий спектр будівель та конструкцій, створених за цією технологією:

- житлові, виробничі, торговельні та адміністративні будівлі висотою до чотирьох поверхів, у тому числі мобільні будівлі;
- зовнішні стіни та внутрішні перегородки в монолітних багатопверхових будинках;
- склади, ангари, овочеві та інші сховища, теплиці;
- кафе, автомобільні мийки, автомобільні сервіси, автозаправні станції;
- нестандартні конструкції.

Важливим етапом будь-якого будівництва, особливо каркасного, є теплоізоляція. Правильно підібраний матеріал та спосіб укладання дають змогу домогтися необхідного коефіцієнта теплового опору стін відповідно до сучасних нормативних вимог.

Завдання теплоізоляції конструкцій, побудованих за технологією ЛСТК, ускладнюються складною геометрією каркасу та відповідних порожнин. Це зумовлено різноманітністю форм сталевих профілів, великою кількістю кутів примикання профілів, у тому числі відмінних від 90° . Часто в стінах та стелях розташовані кабелі систем енергозабезпечення, телефонного зв'язку, інтернету, телебачення, систем спостереження та безпеки, сантехнічні трубопроводи, повітроводи та різне допоміжне обладнання. Ці та інші чинники суттєво ускладнюють застосування традиційних способів виконання теплоізоляційних робіт – ручного укладання мінераловатних плит та матів.

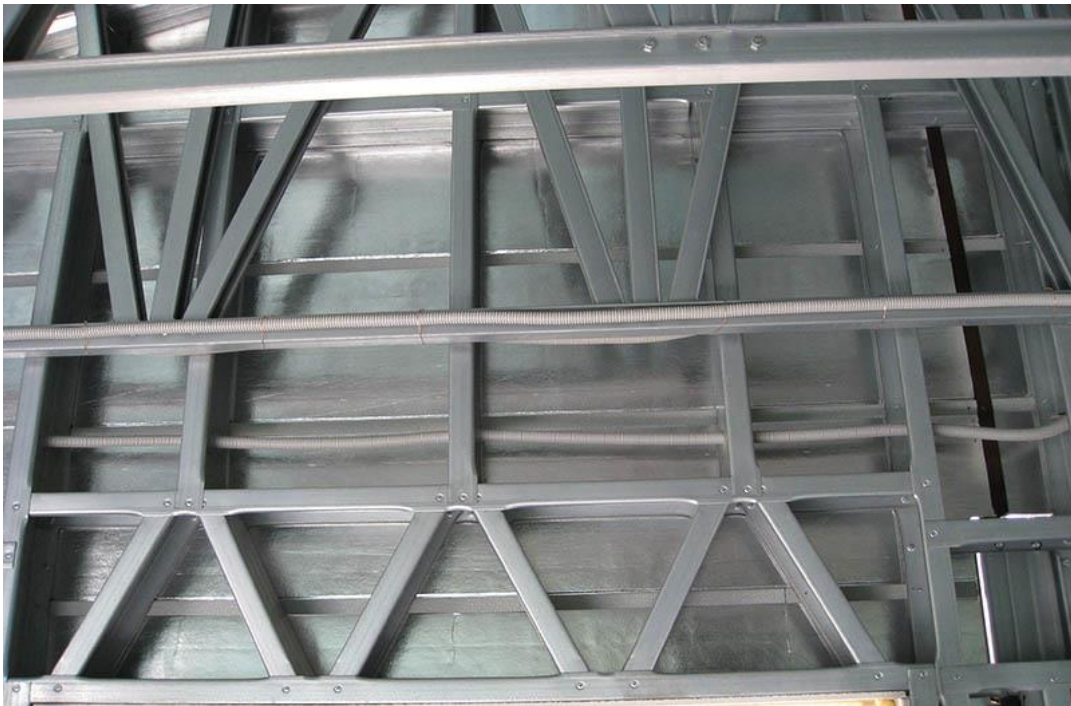


Рисунок 3.2 – Фотографія типової каркасної стіни побудованої за технологією ЛСТК до виконання теплоізоляційних робіт.

Використання видувної ізоляції з БСТВ для утеплення будівель [118, 119], побудованих за технологією ЛСТК, дозволяє обійти перераховані складності та найбільш ефективно розв'язати проблему звуко- та теплоізоляції [121]. Пневматичне укладання дозволяє створити безперервний шар ізоляції заданої густини навіть у важкодоступних ділянках стін, горизонтальних перекриттях та покрівлі. При укладанні вологим способом, нанесена ізоляція

зберігає свої властивості та форму протягом тривалого періоду часу, що відповідає терміну експлуатації будівлі, та не має усадки. Ці властивості роблять даний спосіб вигідним для утеплення стін та похилих поверхонь. Для ізоляції міжповерхових перекриттів нами рекомендовано використовувати сухий спосіб пневматичного укладання.

Компанією "СТАЛЬТАЛО" (Білорусь) за технологією ЛСТК було побудовано кілька десятків котеджів площею приблизно 200 м² кожен. Для утеплення та звукоізоляції було використано БСТВ для пневматичного укладання. Технологія виконання робіт детально описана в [121]. У стіни та під покрівельні простори мансардних приміщень волокна укладалися пневматичним вологим способом, а в міжповерхові перекриття – сухим.



Рисунок 3.3 – Процес утеплення металево-каркасного будинку, не гранульованою ізоляцією із БСТВ, методом вологого пневматичного укладання.

Вологе пневматичне укладання БСТВ проводилося декількома способами. У якості зволожуючої речовини використовувалися або 10% водний розчин натрієвого рідкого скла або вода. Для виявлення порівняльних переваг одержуваної ізоляції, було виконано напилення двох ділянок внутрішньої стіни, кожен площею 7–8 м². Оскільки якість отриманих шарів та сила зчеплення БСТВ зі сталевим профілем в обох випадках була достатня, то в подальшому

застосовувалася просто вода. Її витрата складала приблизно 1.5–2 л/м³. З огляду на досить малу кількість води, період висихання утеплених стін склав до двох тижнів у літній час. Застосування додаткового сушильного обладнання не знадобилося. У денний час проводилося провітрювання приміщень.

Така незначна відмінність у властивостях утеплювача, при вологому укладанні де використовувалася чиста вода або водний розчин рідкого скла пов'язана з тим, що в БСТВ присутня достатня кількість базальтового пилу. Під час взаємодії з мікрокрапельками води цей пил утворює розчин базальтового цементу, після висихання якого, відбувається склеювання волокон у зоні контакту. Наш досвід роботи показує, що такий механізм є домінуючим, у порівнянні з механізмом склеюванням волокон завдяки присутності рідкого скла. Він забезпечує достатню міцність та стабільність утвореного килима. Густина укладання складала 75 кг/м³ для зовнішніх стін та даху і 50 кг/м³ для внутрішніх стін та міжповерхових перекриттів, відповідно з рекомендаціями, наведеними в [15]. Використовувався пневматичний укладач «Тайфун-450» з номінальною продуктивністю 150 кг/год. Для повного утеплення котеджу площею 260 м² (стіни, покрівля - мокрим способом, міжповерхові перекриття - сухим) бригадою з двох робітників витрачалися три робочі дні.

Для видалення надлишків теплоізоляції та вирівнювання теплоізоляційного шару використовувався спеціальний ротаційний різак. Товщина шару БСТВ відповідала ширині профілю ПСН-140 і складала 140 мм.



Рисунок 3.4 – Процес видалення надлишкового волокна ротаційним різакром.



Рисунок 3.5 – Фрагмент сталевий каркасної стіни ізолюваної методом волого пневматичного укладання.

Для вивчення теплофізичних характеристик побудованих конструкцій у спеціалізованій будівельній лабораторії були проведені дослідження фрагмента готової стіни розмірами 2.4 на 1.2 метра. Результати вимірювань показали, що коефіцієнт її теплового опору дорівнює $3.2 (\pm 10\%) \text{ [m}^2 \cdot \text{°C/Вт]}$. Це істотно вище вимог нормативів, прийнятих як в Україні, так і в Республіці Білорусь [122] та відповідає найкращим світовим стандартам.

Досвід виконаної роботи показує ефективність використання БСТВ для пневматичного укладання в якості екологічно чистої ізоляції в приміщеннях, побудованих за технологією ЛСТК. Використання цього матеріалу дозволяє усунути низку недоліків традиційних способів утеплення та звукоізоляції, а також істотно підвищити якість робіт, відповідно до сучасних норм.

Описана вище технологія виявилася ефективною при створенні вогнетривких захисних дверей та перегородок для ліфтів і приміщень, а також пожеже-безпечних димохідних каналів.

В останні роки ідея будівництва екологічно чистих будинків із використанням дерев'яно-каркасної технології та технології шале набуває значної популярності. Зокрема в місті Івано-Франківськ було збудовано цілий квартал п'ятиповерхових дерев'яно-каркасних будинків. У процесі будівництва була використана технологія сухої пневматичної укладки базальтового супертонкого волокна. У цьому випадку шар волокна виконує не лише функції термічної та звукової ізоляції, але й вогнезахисту.

3.3 Ізоляційні суміші на основі гранул та не гранульованих супертонких волокон

Останні десятиліття характеризується постійним зростанням ціни сировинних, насамперед енергетичних, ресурсів та вартості кваліфікованої робочої сили. З іншого боку, постійно зростають вимоги з енергозбереження, екологічної та пожежної безпеки об'єктів. Усі ці тенденції стимулюють створення нових, більш вискоефективних та екологічно чистих матеріалів, придатних для промислового виконання робіт з теплоізоляції, звукоізоляції та вогнезахисту [118-121, 212].

На ринку присутня досить велика кількість ізоляційних матеріалів, які можуть укладатися механічними методами засипки та пневматичної укладки. Всі ці матеріали характеризуються тим, що мають структуру твердих чи м'яких

гранул. До матеріалів першого типу можна віднести керамзит, спучений перліт та вермикуліт, полімерні кульки. Матеріали другого типу це гранульовані мінеральні волокна.

Припустимо, що всі гранули теплоізоляційного матеріалу мають однаковий розмір та сферичну форму. Тоді оптимальною упаковкою в тривимірному просторі буде гранецентрована кубічна або гексагональна щільна упаковка. У разі такої упаковки сфери будуть займати не більш ніж 74% об'єму простору, а порожнечі формуватимуть наскрізні канали, що утворюють періодичну структуру. Вони складають не менше 26% об'єму ізоляції [123]. У реальних матеріалах упаковка не збігається з оптимальною, і порожнечі будуть займати понад 26% об'єму. Як показують натурні й комп'ютерні експерименти контактні випадкові упаковки однакових сфер у тримірному просторі мають типові густини наповнення 60-68% об'єму [126-130], що означає присутність у таких упаковках 32-40% порожнин. У цих порожнинах будуть розвиватися конвекційні потоки повітря, які в значній мірі погіршують теплоізоляційні, звукоізоляційні та вогнезахисні властивості гранульованої теплоізоляції. Подібна ситуація має місце і з гранульованими волокнами. При механічній укладці, гранули волокна будуть деформуватися, формуючи об'ємну структуру з «м'яких» сфер. Зрозуміло, що порожнечі так само складуть приблизно 20–30% від загального об'єму утеплювача.

Нами були розроблені та запатентовані теплоізоляційні суміші на основі гранульованої теплоізоляції з додаванням не гранульованих супертонких волокон [124,125]. При рівномірному перемішуванні, 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. За такої умови функції матриці буде виконувати БСТВ. Суміші можуть формуватися в V-подібному змішувачі, лопатевій мішалці, безпосередньо в бункері пневматичного укладача або торкрет машини.



Рисунок 3.6 – Процес утеплення покрівлі мансардного приміщення методом сухого пневматичного укладання суміші з гранульованого БСТВ та негранульованого БСТВ.



Рисунок 3.7 – Процес завантаження рулону ізоляційного матеріалу з БСТВ у бункер пневматичного укладача KRENDL450.

Роль БСТВ особливо яскраво проявляється під час вологої пневматичної укладки. Якщо робити вологе укладання гранульованого БТВ, то структура отриманого шару ізоляції має численні каверни та нерівності, а також присутній великий відсоток волокна, що відскочило. У разі наявності в суміші 20–30% БСТВ картина процесу кардинальним чином змінюється. Унаслідок своєї значно більш розвиненої та хімічно активної поверхні, зволене БСТВ буквально затягує канали між гранулами БТВ. Водночас значно зменшується відсоток волокна, що відскочило, а структура поверхні стає значно більш гладкою та однорідною. Це вказує на те, що в таких теплоізоляційних сумішах зволені волокна БСТВ фактично грають роль в'язучої речовини. Також у сумішах на основі гранульованої теплоізоляції та не гранульованого БСТВ, внаслідок заповнення пустот, значно зменшується вірогідність усадки утеплювача під час експлуатації.

Вельми перспективними представляються нам суміші на основі твердих гранул керамзиту, спученого перліту або вермикуліту з БСТВ. Такі суміші можуть знайти застосування при облаштуванні стяжок під «теплу» підлогу, перекриття горищних приміщень та плоских дахів.



Рисунок 3.8 – Паростки (мікрогрін), вирощенні методом гідропоніки на субстраті з базальтового волокна.

Також подібні суміші можуть становити інтерес для використання в якості субстратів при тепличному вирощуванні рослин методом гідропоніки. Завдяки наявності жорсткої компоненти у вигляді гранул, подібні субстрати мають значно меншу усадку під вагою рослини, ніж звичайні мінераловатні субстрати.

Варто зазначити, що для приготування описаних сумішей придатне стандартне та доступне обладнання, вартість якого невелика. Виробництво сумішей та їх застосування є повністю безвідходними та екологічно безпечними. Вартість кілограма суміші на основі гранульованого БТВ та не гранульованого БСТВ фактично збігається з вартістю кілограма плити з БТВ на фенолформальдегідному в'язучому. Якщо врахувати сукупність переваг описаних сумішей, а саме: швидкість та якість укладання, безвідходність виробництва та застосування, екологічну чистоту та легкість утилізації, високі тепло та звукоізоляційні характеристики, то стає очевидним, що подібні суміші можуть становити значний інтерес у сегменті ізоляційних матеріалів середньої цінової категорії.

Висновки

Технологія пневматичного укладання дає можливість укладання волокна у важкодоступні та герметично закриті порожнини будь-яких нестандартних геометричних розмірів та кривизни, у тому числі купольного типу. Також, це найбільш технологічний спосіб укладання волокна у разі використання модернізованих каркасів, що не містять наскрізних елементів конструкції, які є містками холоду та істотно знижують вогнестійкість споруди.

БСТВ для пневматичного укладання може служити основою для створення систем тепло-, звукоізоляції та систем вогнезахисту преміум класу в житловому будівництві, транспортобудуванні та промисловості. Усі приведені чинники роблять його використання обґрунтованим для зведення енергетично

ефективних та екологічно безпечних каркасних будинків, безкаркасних будівель типу шале та, так званих, пасивних будинків. Вважаємо, що за сукупністю перерахованих властивостей, БСТВ для пневматичного укладання не має аналогів на ринку.

Досвід виконаної роботи показує ефективність використання БСТВ для пневматичного укладання в якості екологічно чистої ізоляції в приміщеннях, побудованих за технологією ЛСТК. Використання цього матеріалу дозволяє усунути низку недоліків традиційних способів утеплення та звукоізоляції, а також істотно підвищити якість та продуктивність робіт, відповідно до сучасних норм.

Незважаючи на те, що продукти для пневматичного укладання мають, як правило, більш високу вартість, а їх інсталяція вимагає застосування додаткового обладнання, у кінцевому рахунку використання пневматичного методу є виправданим для переважної більшості випадків виконання робіт з теплоізоляції та вогнезахисту.

4. БАЗАЛЬТОВІ ВОЛОКНА МОДИФІКОВАНІ СИЛКАТОМ ЦИРКОНІЮ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА СФЕРИ МОЖЛИВОГО ВИКОРИСТАННЯ

У даний час велика увага приділяється енергозберігаючим технологіям отримання мінеральних волокон та матеріалів із високими фізико-хімічними властивостями: термостійкістю, хімічною стійкістю, екологічною чистотою. Масштабні дослідження присвячені волокнам із гірських порід різного складу, які використовуються як самостійно, так і у вигляді різноманітних матеріалів і виробів [15, 131-141, 143, 144]. Зокрема, багатообіцяючими є роботи з вивчення волокон базальтоподібного складу, модифікованих добавками, що містять силікат цирконію. Для вирішення завдання отримання подібних модифікованих волокон нами використані нові енергоефективні технології отримання силікатного розплаву й роздуву його в супертонкі волокна без застосування дорогівартісних живильників та філь'єр із дорогоцінних металів. Мова йде про розроблені в останні десятиліття технології індукційного плавлення діелектриків в індукційних печах з мідним водоохолоджуваним тиглем [32-34, 78, 142] і про подальший одностадійний процес волокнутворення за допомогою повітряних високошвидкісних головок роздуву акустичного типу [35, 81-83].

Метою даного розділу є отримання розплавів та волокон на основі сировини гірських порід базальтоподібного складу, модифікованих силікатом цирконію [213]. Вивчення впливу модифікуючої добавки на хімічну та температурну стійкість отриманих волокон. Для досліджень використані базальтова шихта Берестовецького родовища та порошок силікату цирконію виробництва компанії «Didier Taylor Refractories Inc», США. Готувалися суміші з різним ваговим вмістом силікату цирконію. Плавку отриманих сумішей вдалося провести в діапазоні 10-50% вагового вмісту силікату цирконію. Однак, уже починаючи з 40% концентрації силікату цирконію, подача розплаву в головки роздуву ставала переривчастою, внаслідок його переохолодження в зоні випуску та сильного зростання в'язкості. Слід відмітити, що індукційна технологія

дозволяє переробляти в волокна розплави і з більш високим вмістом цирконію. Зростання температури плавлення відбувається завдяки зменшенню діаметру печі або збільшенню робочої частоти генератора.

Отримання розплаву та виготовлення волокна проводилися на виробничих площах та устаткуванні компанії «МАГМА ІНДУСТРІЯ», в індукційній печі модифікованого технологічного модуля «БАЗАЛЬТ-30». Пірометричний контроль процесу плавлення показав середню температуру на дзеркалі розплаву 2450°C , а в зоні випуску розплаву 2140°C . Далі розплав подавався в акустичну ультразвукову головку роздуву, де високошвидкісними турбулентними потоками повітря перероблявся в штапельне волокно.

Також на лабораторній установці державного підприємства «Науково-технологічного центра «Базальтоволокнисті матеріали» ІПМ НАН України вдалося отримати розплав та виробити неперервне волокно з додаванням 1, 5, 10% вагового вмісту силікату цирконію. Максимальна температура варки скла 1600°C .

Аналіз мікроморфології зразків та кількісний мікроаналіз проводили з використанням растрового електронного мікроскопа Tesca Mira 3 LMU (Tescan, Чехія) та енергодисперсійного спектрометра Oxford Instruments X-Max 80mm² SDD (Oxford Instruments, Великобританія). Хімічну стійкість волокон визначали класичним методом.

З літературних даних відомо що максимальною лугостійкістю характеризується скло, яке містить у своєму складі ZrO_2 , при цьому найбільшою лугостійкістю, відзначається скло системи $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Англійська фірма «Pilkington Brothers» розробила та організувала випуск у промислових масштабах високоцирконієвих скляних волокон Cemfil для армування цементу. У дослідному інституті скла проводилися систематичні дослідження щодо синтезу зразків скла, що придатні для армування цементу. У результаті цих робіт було отримане скло Ц-15Ж, практично в тій же системі, що і скло Cemfil, яке поряд із вмістом 10% оксиду цирконію містить оксиди заліза, оскільки на думку авторів розробки, найбільш ефективними добавками, що

підвищують стійкість волокон є оксиди цирконію та заліза. Подальші дослідження показали, що стійкість скляних волокон до лугів зростає зі збільшенням вмісту ZrO_2 в складі скла до 16-18 %.

Тугоплавке скло з високим, до 15-20% вмістом ZrO_2 , має деякі особливості, які значно ускладнюють технологічний процес виготовлення волокон. Це суттєво обмежує об'єми виготовлення як неперервного, так і штапельного скловолокна з вмістом діоксиду цирконію та звужує сфери його застосування.

Крім того, сировина, що містить діоксид цирконію, є гостродефіцитною та мало придатною для виготовлення масової продукції. Тому волокно Cemfil продається за ціною, що у 2-2,5 рази перевищує ціну звичайного скловолокна складу Е. Виготовлення у великих промислових масштабах скляних волокон із високим вмістом діоксиду цирконію доцільне тільки у випадку використання в якості джерела цирконію порівняно дешевих відходів гірничодобувної промисловості або відходів вогнетривких матеріалів із високим вмістом діоксиду цирконію, зокрема бакору.

Зрозуміло, що призначені для потреб мікроскопічного армування будівельного бетону лугостійкі скловолокна, повинні вироблятися у великих промислових об'ємах та характеризуватися досить низькою собівартістю. Для досягнення цієї мети проводяться численні дослідження можливості отримання безцирконієвих та малоцирконієвих зразків скла, які мають високі технологічні властивості та володіють довготривалою стійкістю в лужному середовищі бетону на основі портланд цементу.

Цікавими з точки зору складів та отриманих характеристик є скло та волокна групи Fiberfrax (керамічні волокна). У США також освоєне виробництво волокон на основі цирконію з добавкою оксиду ітрію, який підвищує стабільність волокон за високих температур. Температура застосування такого волокна досягає $2700^{\circ}C$. Типовий хімічний склад волокон наведений у таблиці 4.1.

Відомо, що скловолокна для виготовлення композиційних матеріалів із цементною матрицею, містять оксид цирконію, який підвищує хімічну стійкість у середовищі бетону. Для волокон на основі сировини з гірських порід базальтоподібного складу вплив оксиду цирконію не був вивчений.

Таблиця 4.1 – Типовий хімічний склад волокон Fiberfrax

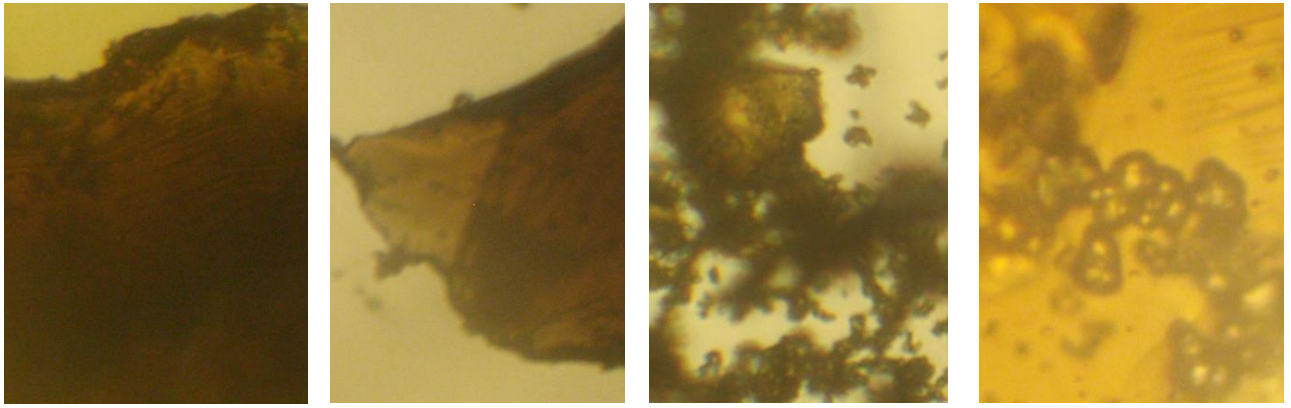
Температура застосування [°C]	1250	1350	1400
SiO ₂	50,0 – 58,0	46,0 – 50,0	52,0 – 56,0
Al ₂ O ₃	42,0 – 50,0	50,0 – 54,0	28,0 – 32,0
ZrO ₂	-	-	14,0 – 18,0
Луги	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Fe ₂ O ₃ + Ti ₂ O	< 0,20	< 0,20	< 0,20

У лабораторних умовах отримані зразки базальтового скла з добавками 1, 5, 10% мас. ZrO₂. Максимальна температура варення скла – 1600° C.

Електронно мікроскопічні знімки зразків скла на основі базальтоподібної сировини з додаванням силікату цирконію вказують на нерівномірне розподілення ZrO₂ в базальтовому розплаві. Модуль пружності вказаних зразків скла зростає з 55–60 до 75–80 ГПа.

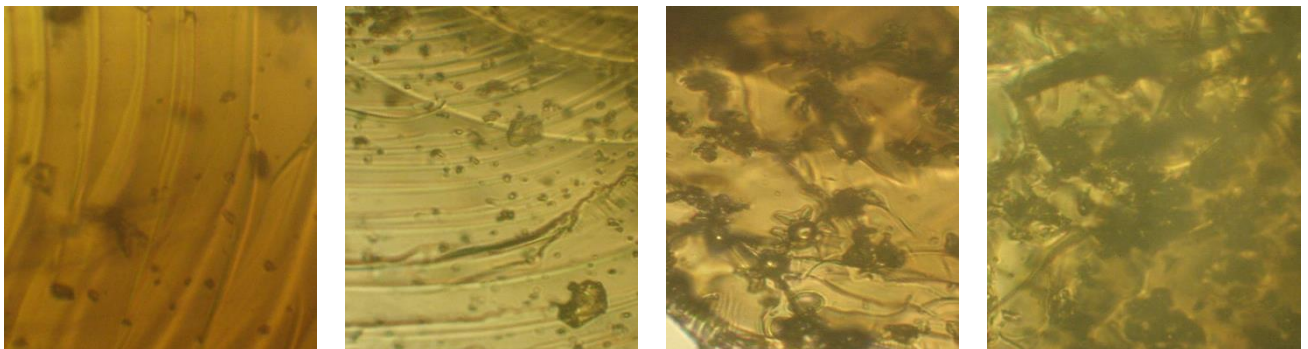
Із синтезованих зразків скла на лабораторній установці отримали волокна. Дослідження показали, що при збільшенні вмісту ZrO₂, температурний інтервал виробки волокон зменшується, водночас температура нижньої межі отримання волокон збільшується з 1350° C до 1420–1450° C.

Характерно, що для зразків скла, які не містять ZrO₂, спочатку кристалізується фаза магнетиту, гематиту та кварцу, за більш високих температур кристалізується авгіт. Для зразків скла з вмістом ZrO₂ – спочатку кристалізується фаза магнетиту, кварцу, потім – авгіт та діоксид цирконію.



а) *поступово охолоджені в муфельній печі;*

б) *охолоджені на повітрі;*



в) *швидке охолодження.*

Рисунок 4.1 – Структура зразків скла на основі базальтоподібної сировини з додаванням ZrO_2 .

Через високу кристалізаційну здатність розплавів, та наявність у їх складі тугоплавких компонентів, отримання волокон із базальтоподібної сировини та силікату цирконію на лабораторній установці з обмеженим температурним режимом плавлення є доволі проблемним.

Наші дослідження в лабораторних умовах показали, що внаслідок недостатнього ступеню гомогенізації розплаву в платино-родієвому тиглі, що обігрівається електрикою, спостерігається підвищена обривність процесу витяжки волокна і, як результат, є можливість отримання лише потовщених та грубих волокон.

Мікроскопічні дослідження волокон із гірських порід, модифікованих добавками оксидів цирконію, зі скла звареного в лабораторних умовах, показує,

що хоча їхня поверхня є порівняно гладкою, однак для неї характерна присутність значної кількості дефектів у поверхневому шарі у вигляді мікротріщин та виступаючих над поверхнею мікрокристалічних включень. Густина цих дефектів може бути різною та залежить від умов приготування скла та отримання волокон.

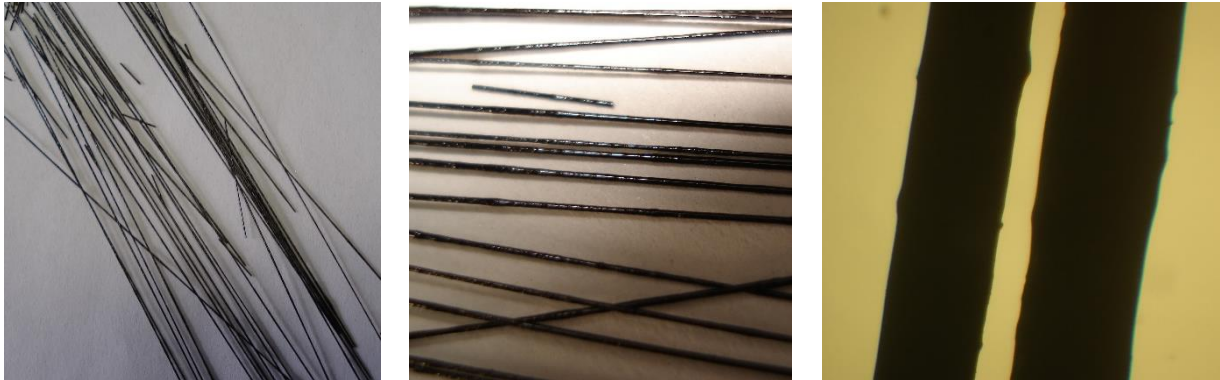


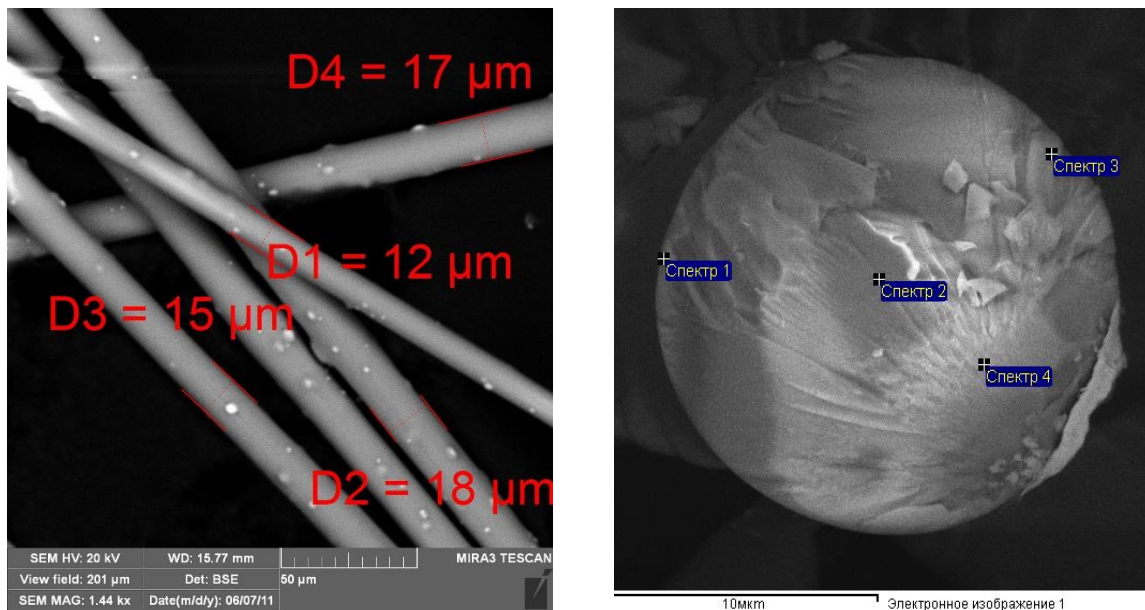
Рисунок 4.2 – Волокна з розплавів гірських порід базальтоподібного складу, модифікованих силікатом цирконію, отримані на лабораторній установці.

Глибина мікротріщин може також бути різною. Глибина й регулярність поверхневих дефектів, зокрема й мікротріщин зростає у разі зменшення діаметру сформованого волокна та збільшенні швидкості його формування.

Як видно з рисунків 4.2 та 4.3, скляні волокна з модифікованих гірських порід, зварених у лабораторній печі, незалежно від діаметру мають кластерну, нерівну та негладку структуру поверхні, що збільшує їхню питому поверхню та сорбційну ємність.

Даних з вивчення структури поверхні волокон із гірських порід в літературі достатньо мало. Досліджуючи базальтові волокна методами ІК-спектроскопії внутрішнього відбивання в ІК-області припускають, що базальтове волокно не є механічною сумішшю окислів, а являє собою структуру, у якій деяка кількість іонів Si^{+4} заміщена на катіони домішкових металів. Концентрація катіонів домішкових металів на поверхні вища, ніж в об'ємі. Ці

групи є активними адсорбційними центрами, здатними вступати у взаємодію з компонентами матеріалів, що пов'язують волокна.



а) поверхня волокон;

б) зріз волокон.

Рисунок 4.3 – Дослідження поверхні та структури неперервного волокна з розплавів гірських порід базальтоподібного складу, модифікованих силікатом цирконію (електронна мікроскопія).

Як видно на останньому рисунку на поверхні неперервного волокна, отриманого за допомогою порівняно низькотемпературної лабораторної печі, спостерігається величезна кількість дефектів. Вони зумовлені присутністю в структурі волокон непроплавлених мікрочастинок силікату цирконію. Ці включення надзвичайно негативно впливають на міцність волокон і стабільність процесу їхнього вироблення. Аналогічні результати щодо волокон, модифікованих діоксидом цирконію, отримані в роботі [143].

Під час дослідження крупних часток монолітного скла встановлено, що кристали циркону як правило зароджуються на поверхні скла і ростуть в середину їхнього об'єму. Густина й розмір кристалів $ZrSiO_4$ залежать від теплової історії вихідного скла. Під час підвищення температури, в області від температури початку кристалізації до температури склування T_g можна

спостерігати процес зародження й росту кристалічної фази, але вище T_g спостерігається початок процесу поступового розм'якшування мікрокристалічних включень та їх злиття з частками скла.

Значно більш висока температура нагріву розплаву в промисловій індукційній печі, порівнюючи з лабораторною, дозволяє за короткий час якісно провести процес плавлення та гомогенізації розплаву. Це дає змогу отримувати безперервний струмінь повністю гомогенізованого розплаву скла, придатного для переробки в якісні волокна. У промислових умовах були отримані зразки силікатного скла (ерклези) на основі сировини гірських порід, модифікованих силікатом цирконію та штапельні супертонкі волокна на їхній основі (рисунок 4.4 та рисунок 4.5 відповідно).



Рисунок 4.4 – Зразки базальтового скла модернізованого силікатом цирконію, отримані методом індукційної плавки.

Діаметр отриманих волокон був у межах 0,3 – 3,4 мікрон. Густина полотна волокон 31—40 кг/м³. Поверхня волокон є досить гладкою та однорідною, без присутності особливих дефектів у вигляді раковин та мікротріщин. Незважаючи на значно менший діаметр волокон, порівнюючи з отриманими за допомогою лабораторної печі, відсутні також дефекти, зумовлені присутністю мікрокристалічних домішок тугоплавких компонентів. Цей факт

може розглядатися в якості яскравої ілюстрації ефективності методу перегрітих розплавів, описаного в другому розділі даної дисертації.

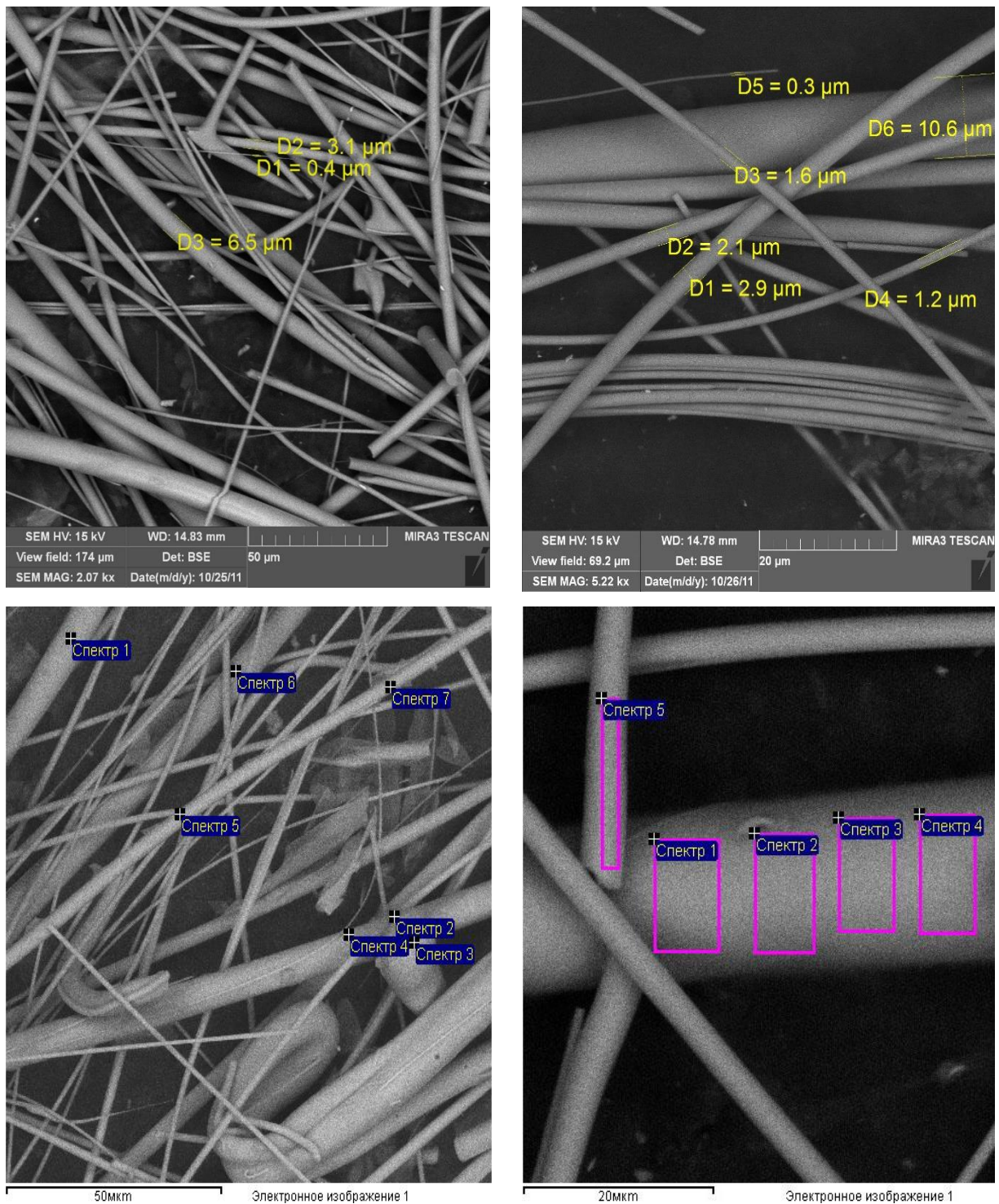


Рисунок 4.5 – Структура штапельних волокон із розплавів гірських порід базальтоподібного складу та силікату цирконію (електронна мікроскопія).

Результати підтверджуються аналізом мікроморфології зразків волокон, отриманих на основі зразків скла з різним вмістом концентрату цирконію у вихідній сировині (склади 1,2), та кількісним мікроаналізом із використанням растрового електронного мікроскопа таблиця 4.2 та таблиця 4.3 відповідно.

Таблиця 4.2 – Вибірковий мікрозондовий аналіз складу штапельних волокон (склад 1)

Спектр	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Zr	Всього
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
Середня	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. відхил.	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 4.3 – Вибірковий мікрозондовий аналіз складу штапельних волокон (склад 2)

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
Макс.	53.10	45.51	1.77	2.55	5.04	20.27	0.50	4.85	1.68	9.53	13.25	

Дані (таблиць 4.2, 4.3) вказують на досить однорідний розподіл Zr, як на поверхні, так і в усьому об'ємі волокон. Це кардинально відрізняється від ситуації, яка спостерігалася під час використання лабораторної печі з температурою плавлення 1600°C.

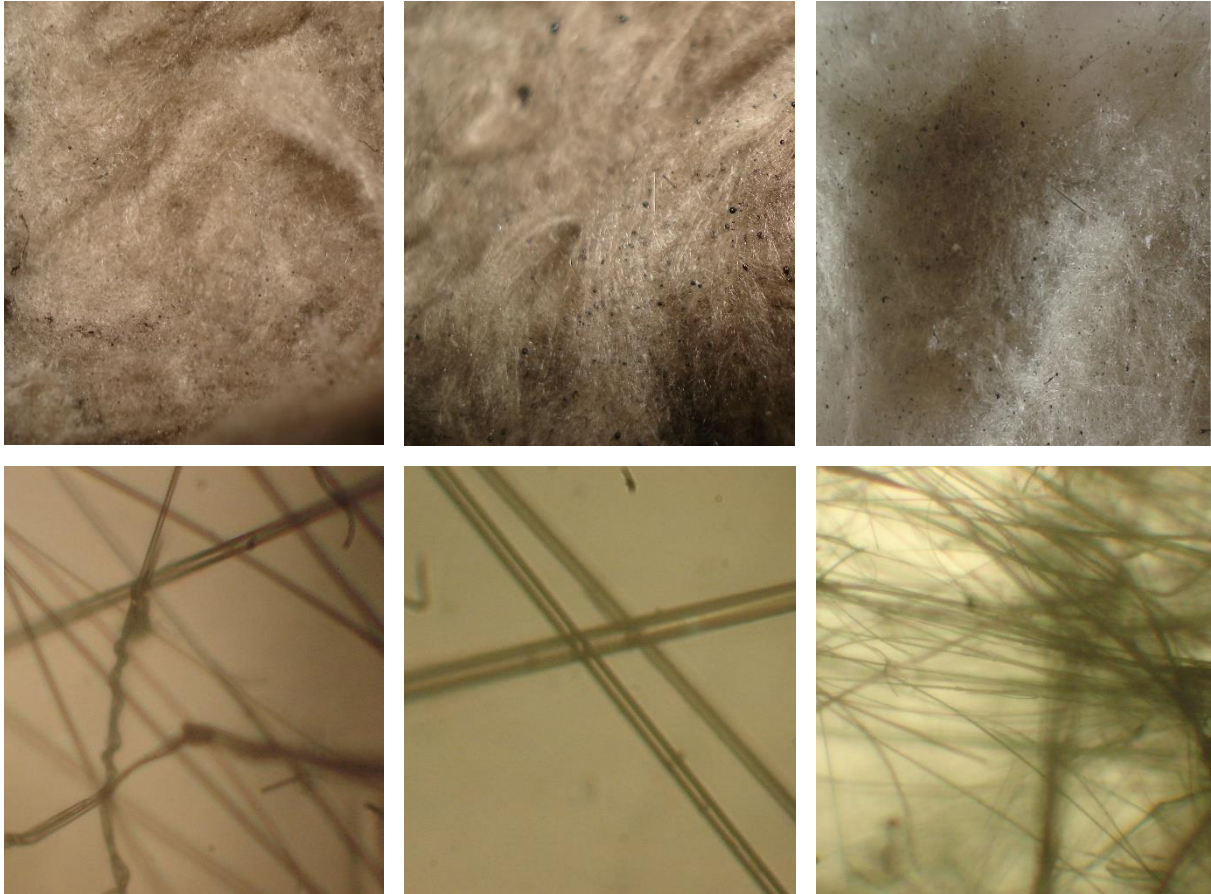


Рисунок 4.6 – Базальтові супертонкі волокна модернізовані силікатом цирконію, отримані методом індукційної плавки.

Як видно із рисунку 4.6, штапельні супертонкі волокна, отримані за допомогою високотемпературної промислової індукційної установки мають повністю однорідну аморфну будову на відміну від волокон, отриманих у лабораторних умовах за температури варення скла 1500 – 1600°C.

На рисунку 4.7 представлені результати досліджень стійкості волокон різних складів в агресивних середовищах та воді (2N NaOH, 2N HCl, 0,5N NaOH,

H₂O), що вказують на високу хімічну стійкість отриманих волокон. Після перебування в агресивних середовищах та воді.

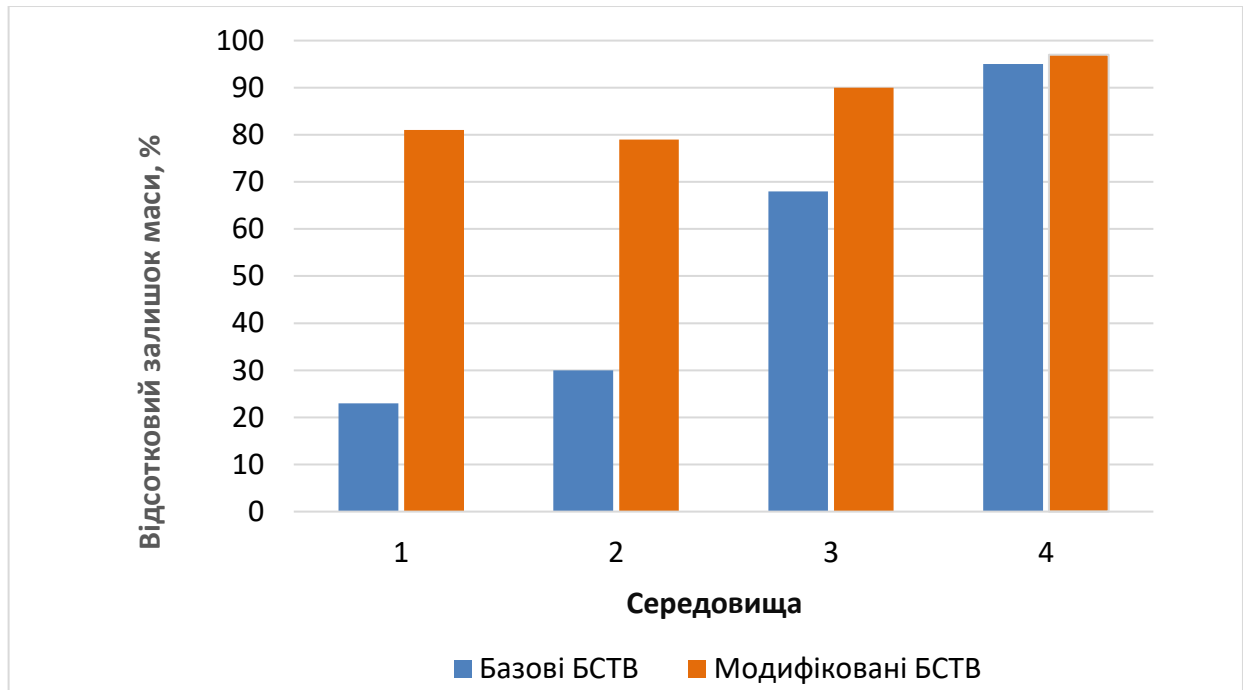


Рисунок 4.7 – Відсотковий залишок маси волокон після перебування в: 1 – 2N NaOH (2 гр. моля NaOH на літр розчину); 2 – 2N HCl; 3 – 0,5N NaOH; 4 – H₂O.

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. Волокна на основі базальтоподібної сировини з добавками силікату цирконію демонструють помітно більшу хімічну стійкість, як у лужному так і в кислотному середовищах у порівнянні з базовими базальтовими волокнами.

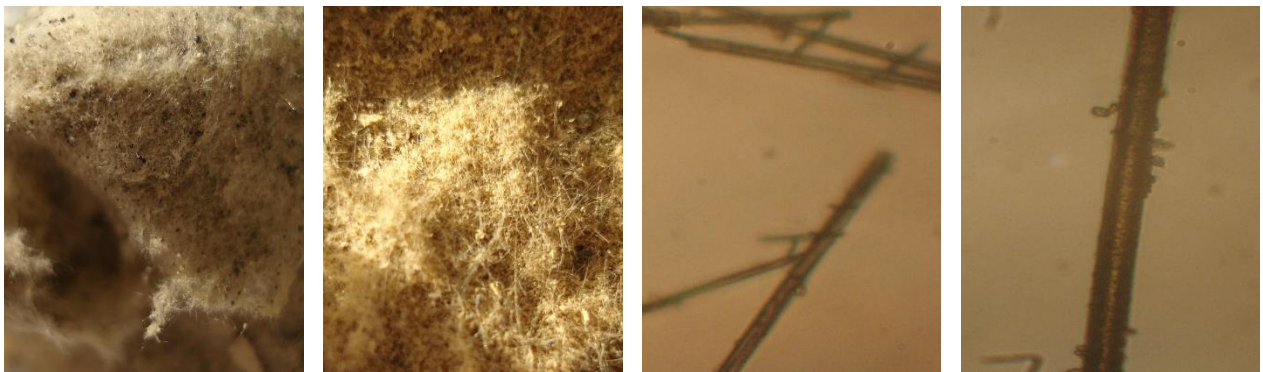


Рисунок 4.8 – Фото волокон після дії 2N NaOH.

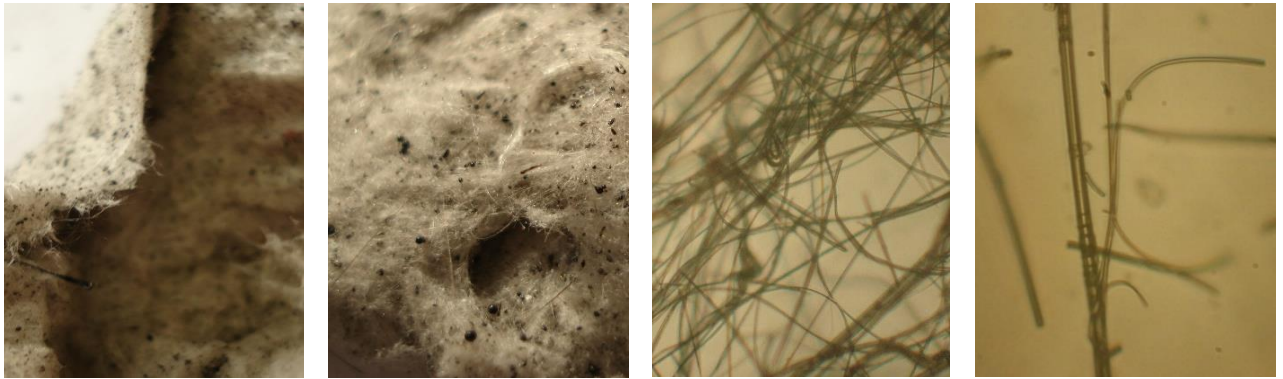


Рисунок 4.9 – Фото волокон після дії 2N HCl.

Висновки

Шляхом плавлення сировини гірських порід базальтоподібного складу модифікованої силікатом цирконію в індукційній печі за температури дзеркала розплаву понад 2450°C отримані аморфні силікатні скла різного хімічного складу. Завдяки високій температурі нагріву вдалося отримати безперервний струмінь гомогенізованого розплаву скла, що в подальшому, у результаті одностадійної процедури, був перероблений у штапельні супертонкі волокна з базальту, модифікованого силікатом цирконію.

Структура волокон однорідна, а поверхня волокон гладка. Застосування методу перегрітих розплавів дозволило нам отримати повністю гомогенізований розплав із високим до 40% вмістом діоксиду цирконію і штапельні волокна високої якості. У той час як волокна, отримані за температури плавлення 1600°C, характеризуються великою кількістю мікрокристалічних включень із непроплавленого силікату цирконію, що негативно впливають на міцність волокон.

Результати досліджень перебування волокон в (2N NaOH, 2N HCl, 0,5N NaOH, H₂O) вказують на значно вищу хімічну стійкість модифікованих волокон в агресивних середовищах у порівнянні з їхнім прототипом.

5. БАЗАЛЬТОВА МІКРОФІБРА, МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ. МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН ТА ВІДХОДІВ БАЗАЛЬТОВОГО ВИРОБНИЦТВА

5.1 Нові види армуючих мікро наповнювачів для композиційних матеріалів на основі подрібнених мікро-, ультра- та супертонких мінеральних волокон

У даний момент промисловість композиційних матеріалів використовує та потребує широкий спектр різноманітних мікро- та нанонаповнювачів для створення виробів із високими експлуатаційними властивостями. Такі наповнювачі можуть відрізнятися хімічним складом, геометричними параметрами та фізичними властивостями. Наприклад, достатньо поширені мінеральні мікро- та нанонаповнювачі пластинчастого або лускоподібного типу. Серед них варто зазначити такі, що мають природне походження, а саме дисперговані слюдяні лусочки та монтморилонітові або бентонітові глини [148, 149, 180].

Також на ринку присутні та штучно виготовленні зі скла або базальту [150-151] лускоподібні мікронаповнювачі. Мікро- та нанонаповнювачі цього типу дуже популярні при виготовленні захисних покриттів, що використовуються для антикорозійного захисту металевих або бетонних поверхонь. Таке застосування лускоподібних мікронаповнювачів ґрунтується на створенні ними багатобар'єрного захисту, що ускладнює проникнення хімічно активних сполук до поверхні виробу. Однак, такі наповнювачі є дуже крихкими та легко пошкоджуються у разі деформації поверхні.

Цікавими є мікронаповнювачі для об'ємного армування, що ґрунтуються на використанні рубленого базальтового та скляного неперервного волокна (чопси), або меленого штапельного тонкого мінерального волокна. Частинки такого мікронаповнювача мають характерний діаметр волокон від 5 до 20

мікрон, а довжину від 120 мікрон до 3–5 міліметрів. У багатьох випадках використання такого мікронаповнювача дає можливість створити композиційний матеріал із покращеними фізичними властивостями. Однак використання такого роду наповнювачів має й серйозні обмеження. Зокрема через занадто великий розмір армуючих частинок при механічній обробці поверхня виробу не може бути відполірованою. Також великий діаметр волокон призводить до того, що армуючі властивості волокон не можуть бути використанні повною мірою. Зокрема, дуже часто, під час руйнування композиційного матеріалу армуючі волокна не руйнуються разом із матеріалом матриці, а висмикуються з нього. Це пов'язано з недостатньою поверхневою енергією взаємодії волокон та матеріалу матриці.

У разі фіксованого ступеня армування композита частинками з подібною геометричною формою площа поверхні армуючих частинок зростає обернено пропорційно до їхніх розмірів. Дійсно, нехай V [см³] – питомий об'єм, що займають частинки мікро наповнювача, l – характерна одиниця вимірювання розміру, а λ – масштабний чинник, що характеризує розмір частинки мікро наповнювача, так що $\alpha = \lambda \cdot l$, де α [см] – характерний розмір частинки. У цьому разі $v \sim \alpha^3 \sim (\lambda \cdot l)^3$, а $s \sim \alpha^2 \sim (\lambda \cdot l)^2$ – середні об'єм і площа зовнішньої поверхні однієї частинки мікро наповнювача. Нехай n [1/см³] – середня кількість частинок наповнювача в одиниці об'єму або питома густина частинок наповнювача.

Очевидно, що

$$n = V/v. \quad (5.1)$$

Нехай S питома площа контакту частинок наповнювача із матеріалом матриці. Тоді очевидно

$$S = s \cdot n \sim \frac{(\lambda \cdot l)^2 V}{(\lambda \cdot l)^3} \sim \text{const} \cdot \frac{V}{\lambda}. \quad (5.2)$$

Остання формула ілюструє досить очевидний факт, що питома площа контакту матеріалу матриці та наповнювача, а значить і поверхнева енергія взаємодії наповнювача та матриці пропорційна об'ємній степені наповнення композиту й обернено пропорційна розміру частинок наповнювача.

Крім того, зменшення діаметру волокон у випадку незмінного хімічного складу суттєво збільшує їхню питому міцність та гнучкість [15, 152]. Слід також зауважити, що зміна лінійних розмірів мікрОВОЛОКОН у λ разів змінює кількість мікрОВОЛОКОН, що перетинає довільну плоску поверхню всередині композиційного матеріалу у $1/\lambda^2$ разів, а середню відстань між мікрОВОЛОКНАМИ у $1/\lambda$ разів. Це також повинно позитивно вплинути на міцність та однорідність композиційного виробу, оскільки загальмує розповсюдження мікротріщин.

Наведені якісні міркування свідчать про доцільність та актуальність створення недорогих наповнювачів волокнистого типу зі зменшеними до 0.3–3 мікрон діаметрами та 9–365 мікрон довжинами мікрОВОЛОКОН [146, 147]. На сьогодні пропозиція мікронаповнювачів із такими розмірами на ринку композиційних матеріалів дуже обмежена. Найбільш поширеними матеріалами такого типу є ниткоподібні мікрОКРИСТАЛИ, або віскери (whiskers) [153]. З англійської це слово перекладається як вуса. Такі мікронаповнювачі мають довершену внутрішню будову та характеризуються надзвичайно високими механічними параметрами. Однак технологія їхнього виготовлення доволі складна та енерговитратна. Як наслідок, ціна віскерів суттєво обмежує коло застосувань цих надзвичайно цікавих об'єктів. Крім того, варто зауважити, що міцність віскерів настільки висока, що є надлишковою у разі їх використання для армування в стандартних полімерних та алюмінієвих матрицях.

З іншого боку, промисловість випускає широкий спектр штапельних мінеральних волокон із порід габро-базальтової групи. Ці волокна достатньо добре стандартизовані та вивчені [15,154]. Згідно з цими роботами штапельні мінеральні волокна мають таку класифікацію за середнім діаметром елементарних волокон:

Таблиця 5.1 – Класифікація за середнім діаметром елементарних волокон

Тип штапельного волокна	Середній діаметр волокон, мікрон (мк, μ)
Мікротонке (БМТВ)	Менше 0,6
Ультратонке (БУТВ)	0,6–1
Супертонке (БСТВ)	1–3

Нами запропоновано нові типи мікронаповнювачів для композиційних матеріалів на основі подрібнених механічним способом штапельних волокон андезито-базальтової групи, опис яких наведений вище.

Відомо, що у разі створення об'ємноармованих мікрОВОлокнами композиційних матеріалів, збільшення міцності на розрив відбувається лише у випадку, якщо співвідношення між довжиною мікрОВОлокон та їхнім діаметром (aspect ratio) перевищує деяке критичне значення [155-157], яке іноді називають числом Келлі. Наведений у цих роботах аналіз, показує, що для всіх можливих комбінацій волокно–матриця це число лежить у межах 15–125. Критична довжина зменшується для більш жорстких металевих та керамічних матриць і збільшується для більш еластичних полімерних матриць. Зважаючи на це, ми пропонуємо виготовляти нові типи базальтових мікронаповнювачів із параметрами наведеними в наступній таблиці.

Таблиця 5.2 – Критична довжина волокон різних типів згідно з числом 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

Усі волокнисті мікронаповнювачі, описані вище, можуть бути отримані шляхом механічного подрібнення відповідних базових штапельних волокон із використанням, наприклад, млинів або екструдерів. У разі використання млинів, середня довжина волокон наповнювача буде визначатися часом подрібнення.

Залежність довжини волокон від часу подрібнення буде різною для кожного типу волокон. Вона легко встановлюється експериментальним шляхом для кожного конкретного млина. У випадку подрібнення волокон за допомогою екструдера довжина волокон буде визначатися площею вихідних отворів, та швидкістю обертання шнека.



Рисунок 5.1 – Мікронаповнювач на основі подрібненого БСТВ.



Рисунок 5.2 – Мікронаповнювач на основі подрібненого БСТВ (оптична мікроскопія).

Нижче представлено отриманий експериментальним шляхом типовий графік розподілу супертонких волокон за довжиною при подрібненні волокон за допомогою екструдера. За віссю абсцис відкладена довжина волокон в мікронах, а за віссю ординат – їх відсотковий вміст.



Рисунок 5.3 – Розподіл елементарних волокон за довжиною. Середнє значення довжини волокон 70 мікрон, максимум функції розподілу фібри за довжиною зосереджений у районі 55 мікрон.

Крива, що огинає експериментальний графік, матиме характерний дзвіноподібний вигляд, і буде добре апроксимуватися гаусоподібною функцією розподілу.

Потенційні сфери застосування:

- конструктивні, захисні та силові елементи в транспортному машинобудуванні та автомобілебудуванні;
- прозорі для радіохвиль та міцні корпуси ноутбуків, мобільних телефонів, планшетів та інших гаджетів;
- корпуси оптичних приладів: фотоапаратів, об'єктивів, приладів нічного бачення, штативів, оправ окулярів;
- крильчатки вентиляторів, компресорів, лопаті різного призначення та розмірів, у тому числі авіаційних, морських, шахтних і тунельних вентиляторів.

- системи балістичного захисту. Броня для танків, спеціальних автомобілів, гелікоптерів та інші елементи систем озброєнь;
- захисні покриття для металу та бетону, наповнювачі для фарб, ґрунтівок, шпаклівок, клеїв, радіаційно-екрануючі та абразивостійкі покриття;
- трубопроводи та жолоби для перекачування агресивних та абразивних сумішей;
- виготовлення композиційних стрижнів та порошків для друкування на 3D принтерах;
- дизайнерські меблі та елементи декору у вигляді плиток скульптур, фризів, церковна та траурна атрибутика;
- армувальні та несучі елементи в будівництві, зокрема буронабивні палі, шпунти;
- виготовлення предметів медичного застосування, ендопротезів, пломбувальних матеріалів, що мають бактерицидні властивості;
- виготовлення 3D армованих полімерних плівок;
- армування гумотехнічних виробів: шини, траки, ремені, шланги;
- силові та ізолюючі елементи в електроенергетиці;
- елементи міської та дорожньої інфраструктури – ліхтарні стовпи, лавки, каналізаційні люки та зливні решітки;
- протипожежні кабельні муфти, канали, перегородки;
- спортивний інвентар – ракетки, лижі, шоломи, сноуборди, велосипедні рами;
- ємності для зберігання та транспортування агресивних рідин, у тому числі гальванічні ванни;
- основа для виробництва друкованих плат нового покоління;
- виробництво високоефективних фрикційних елементів, зокрема компресорні кільця з підвищеним ресурсом, підшипники ковзання і, наприклад, комп'ютерні вентилятори на їхній основі;

- виробництво антифрикційних пар, зокрема гальмівних колодок;
- мікроармувальні та антипірені добавки в полімерні матеріали що спінуються;
- поглинаючі покриття для абсорберів сонячних колекторів.

Було виконано низку досліджень, присвячених вивченню впливу базальтової мікрофібри на механічні властивості полімерних матриць. Зокрема застосування мікрофібри суттєво покращує показники міцності композиційних матеріалів на основі епоксидних, полівінілхлоридних, поліетиленових та поліпропіленових матриць. Типові значення зростання міцності на розрив, стискання, згин та ударної міцності були в межах 23-55%.

Наведемо для прикладу результати тестів для зразків на основі епоксидної смоли діанового типу марки ЕД-20 і затверджувача - поліетиленполіаміну (ПЕПА). Використовувалася супертонка базальтова мікрофібра із середнім діаметром 1.6 мікрона й середньою довжиною 30 мікрон.

Для вимірювання міцності на стискання були виготовлені циліндричні зразки висотою $h=60$ мм і діаметром $d=21.2$ мм.

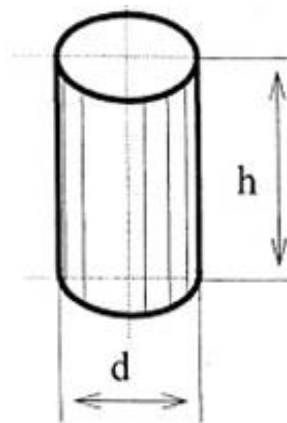


Рисунок 5.4 – Загальний вигляд зразків для тестування.

Таблиця 5.3 – Опис зразків

Номер зразка	Співвідношення ваги компонентів	Режим формування
1	ЕД-20 з ПЕПА – 100%	P_{ϕ} – 500 кг, холодне формування
2	Мікрофібра – 66.6% ЕД-20 з ПЕПА – 33%	Вакуум – 1 година. Холодне формування без тиску
3	Мікрофібра – 66.6% ЕД-20 з ПЕПА – 33%	Вакуум – 15 хвилин. P_{ϕ} – 500 кг, холодне формування
4	Мікрофібра – 75% ЕД-20 з ПЕПА – 25%	Вакуум – 1 година. Холодне формування без тиску
5	Мікрофібра – 75% ЕД-20 з ПЕПА – 25%	Вакуум – 15 хвилин. P_{ϕ} – 500 кг, холодне формування

Випробування зразків на стискання виконувалося за нормальних умов за стандартною методикою (ГОСТ 25.503-97) на випробувальній машині марки «УІМ-50».

У разі випробування композиційних матеріалів на стискання визначають найбільше навантаження, яке витримує зразок без руйнування, або навантаження за якого відбувається руйнування зразка.

Опорні площини циліндрів повинні бути строго перпендикулярні до осі зразків. За необхідності, торці зразків оброблялися абразивною шкуркою.

Таблиця 5.4 – Результати вимірювань

Номер зразка	Діаметр зразка, мм	Площа стискання, S , мм ²	Нагрузка, Кг	Питома міцність, σ_c , кг/мм ²
1	21.2	353	4155	11,77
2	21.25	355	6053	17,05
3	21.2	353	6040	17,11
4	21.2	353	5600	15,86
5	21.2	353	5880	16,66

Як впливає з результатів тестів, додавання базальтової мікрофібри збільшує міцність на стискання досліджених зразків на 35-45% у порівнянні з

міцністю смоли. Також варто зазначити, що отриманий результат помітно вищий за сучасні нормативні вимоги для полімербетонних підлог. Цей результат може бути покращений у разі використання в якості мікронаповнювача суміш з базальтових мікрофібри й мікросфер.

Додаток В містить результати тестування композиційного матеріалу на основі епоксидно-каучукової смоли Макро та базальтової мікрофібри.

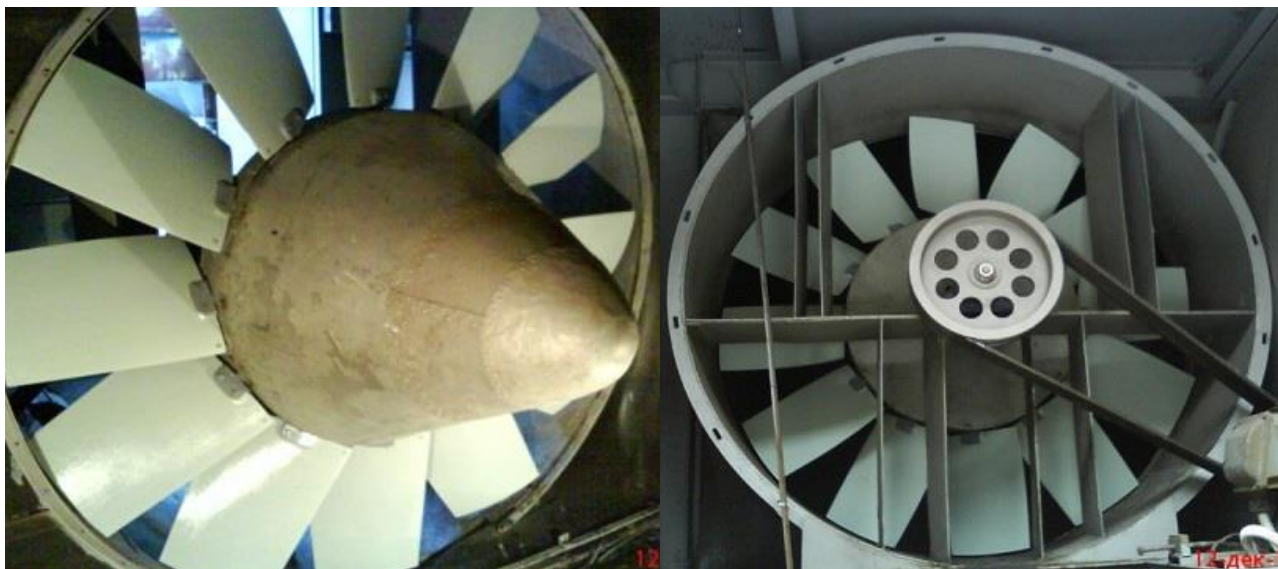
На фотографіях нижче наведено деякі приклади використання базальтової супертонкої мікрофібри.



Рисунок 5.5 – Композиційна лопать для вентилятора аеродинамічної труби на основі епоксидної смоли, армована базальтовою супертонкою мікрофіброю.



Рисунок 5.6 – Композиційні лопаті для вентилятора аеродинамічної труби на основі епоксидної смоли, армовані базальтовою супертонкою мікрофіброю.



a) вид спереду;

a) вид ззаду;

Рисунок 5.7 – Загальний вигляд модернізованого вентилятора для аеродинамічної труби ТАД-2 після виконання монтажних робіт.

Лопать для вентилятора аеродинамічної труби виготовлена на основі епоксидного полімеру, армованого базальтовою мікрофіброю. Може використовуватися додаткове поверхнєве армування викладкою декількох шарів базальтової тканини. Варіант без використання базальтової тканини може бути виготовлений більш економічним способом лиття під тиском. Слід зазначити, що виконані експериментальні дослідження характеристик модернізованого вентилятора, що спроектований на базі серійного виробу У12 00 ПС показали, що всі основні параметри, такі як розхід повітря, осьова швидкість та К.К.Д. зросли в середньому у 2.3 рази в порівнянні з прототипом.



Рисунок 5.8 – Рувьова лопать гвинтокрила Мі-2

Рульова лопать гвинтокрила Мі-2 виготовлена на основі епоксидного полімеру з добавками базальтової мікрофібри та викладенням декількох шарів базальтової тканини. Покрита сірим авіаційним гелкоутом.

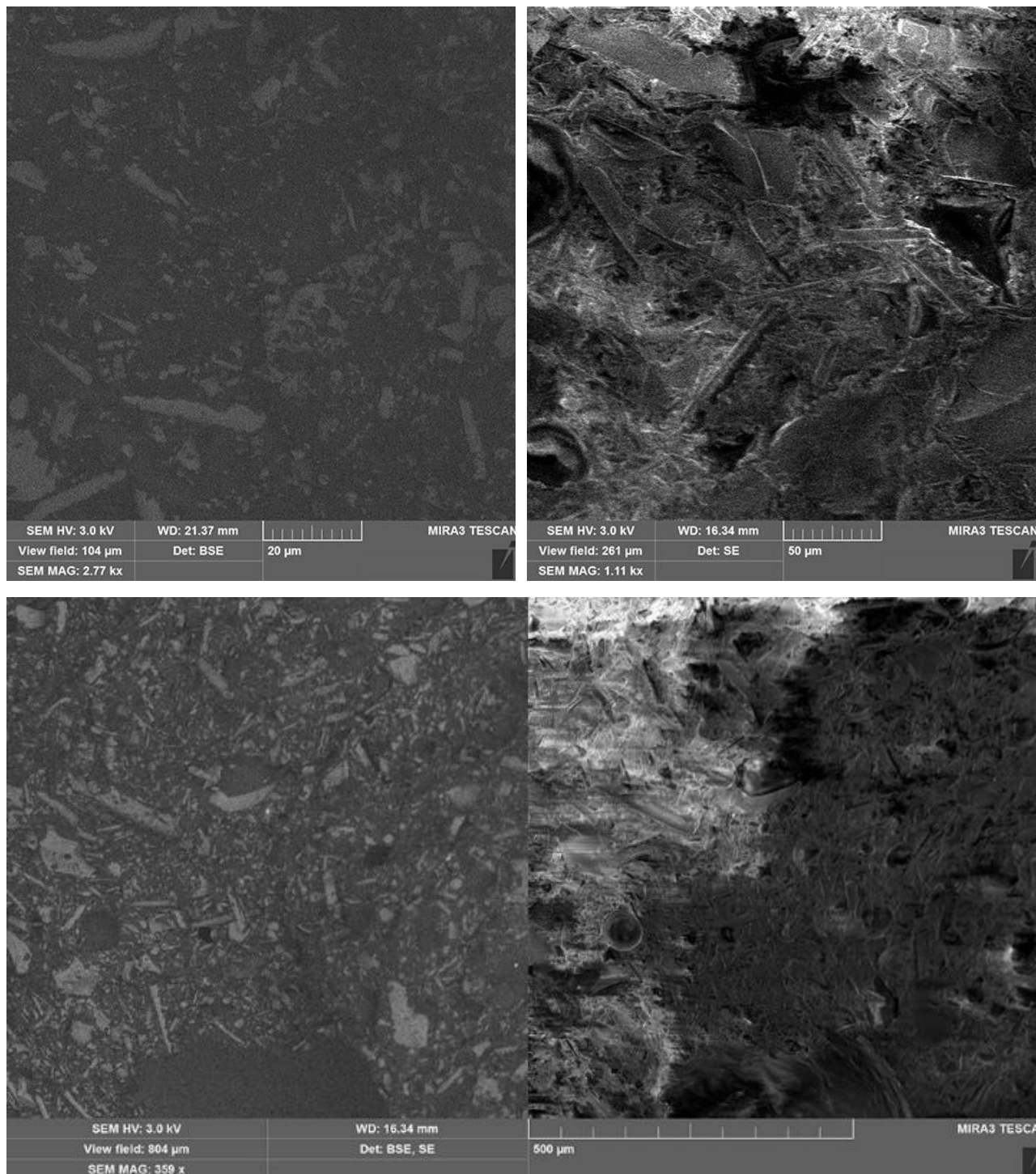


Рисунок 5.9 – Поверхня та структура епоксидного зразка армованого базальтовою мікрофіброю (електронна мікроскопія).

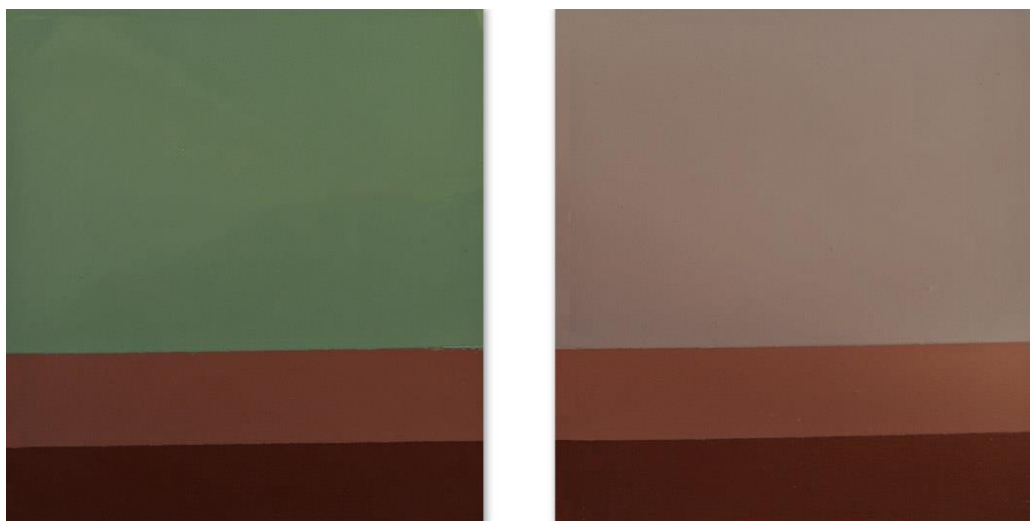


Рисунок 5.10 – Антикорозійні тришарові покриття на основі базальтової мікрофібри.

Інноваційна тришарова система антикорозійного покриття для важких умов експлуатації (С3 - С5 ISO 12 944-2). У якості наповнювача двох нижніх шарів використовується базальтова мікрофібра, модифікована силікатом цирконію.

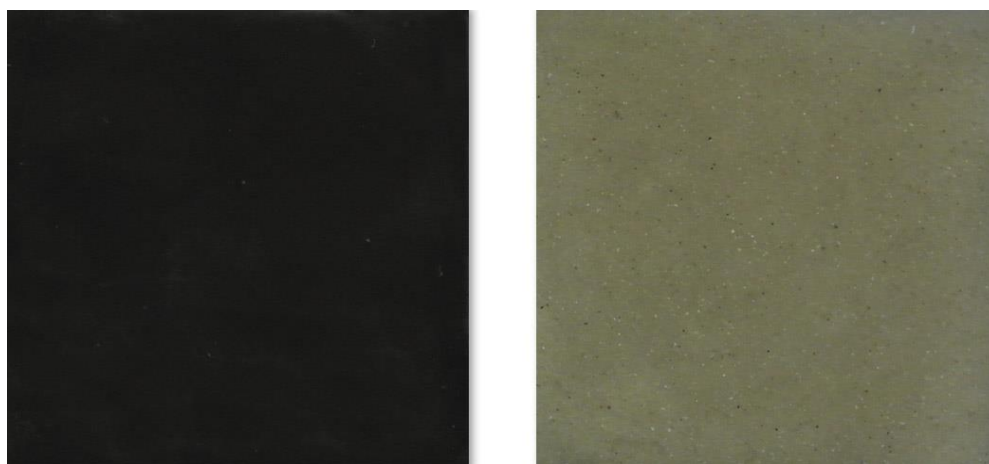


Рисунок 5.11 – Зносостійкі підлоги. Зліва наповнені базальтовою мікрофіброю, справа - кварцовим піском.

Полімер базальтові композиції для створення зносостійких промислових та декоративних підлог. Містять 80% базальтової мікрофібри і 20% органічних смол. Залежно від галузі застосування можуть виготовлятися на основі епоксидних, епоксидно-поліуретанових або поліуретанових матриць. Подібні

композиції вельми ефективні для ремонту бетонних споруд, гідроспоруд та виконання гідроізоляційних робіт. Пправе покриття виготовлене з додаванням кварцового піску.

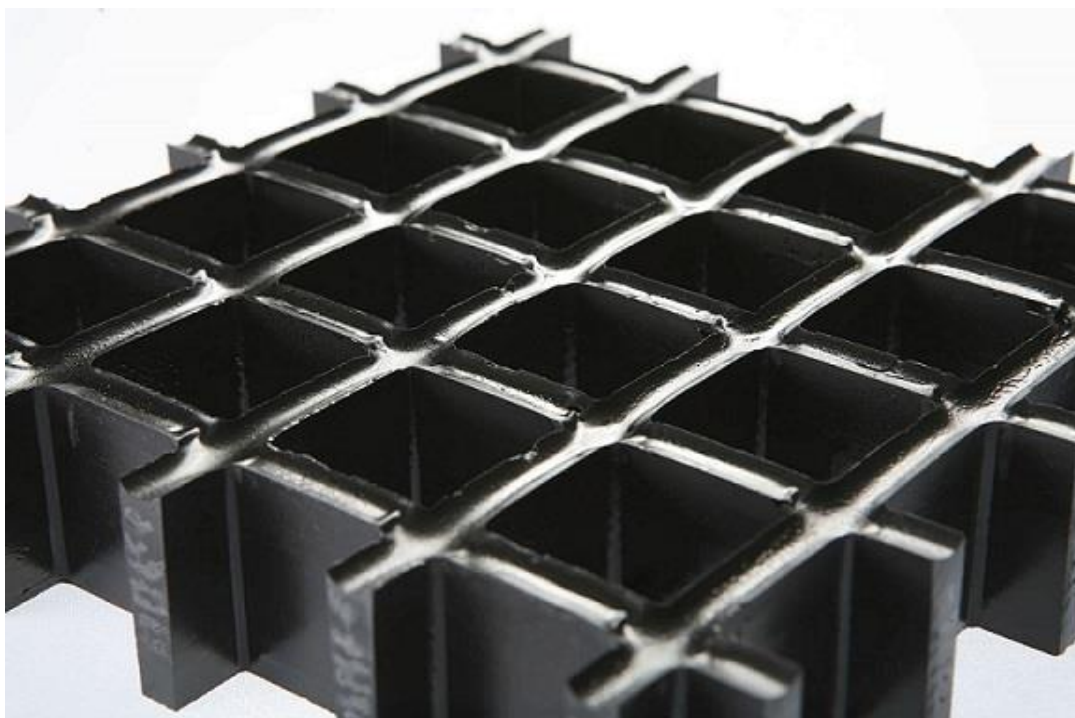


Рисунок 5.12 – Композиційні грати, армовані базальтовим ровінгом та базальтовою мікрофіброю.



Рисунок 5.13 – Зразки пінополіуретану, армованого базальтовою мікрофіброю з різним ступенем наповнення.

Присутність мікрофібри суттєво покращує механічну міцність зразків, яка зростає у разі збільшення ступеню наповненості. Введення мікрофібри істотно збільшує жорсткість матеріалу, за несуттєвого збільшення ваги. Додавання мікрофібри фактично не впливає на процес піноутворення.



Рисунок 5.14 – Алюміній-титановий диск армований базальтовою мікрофіброю.

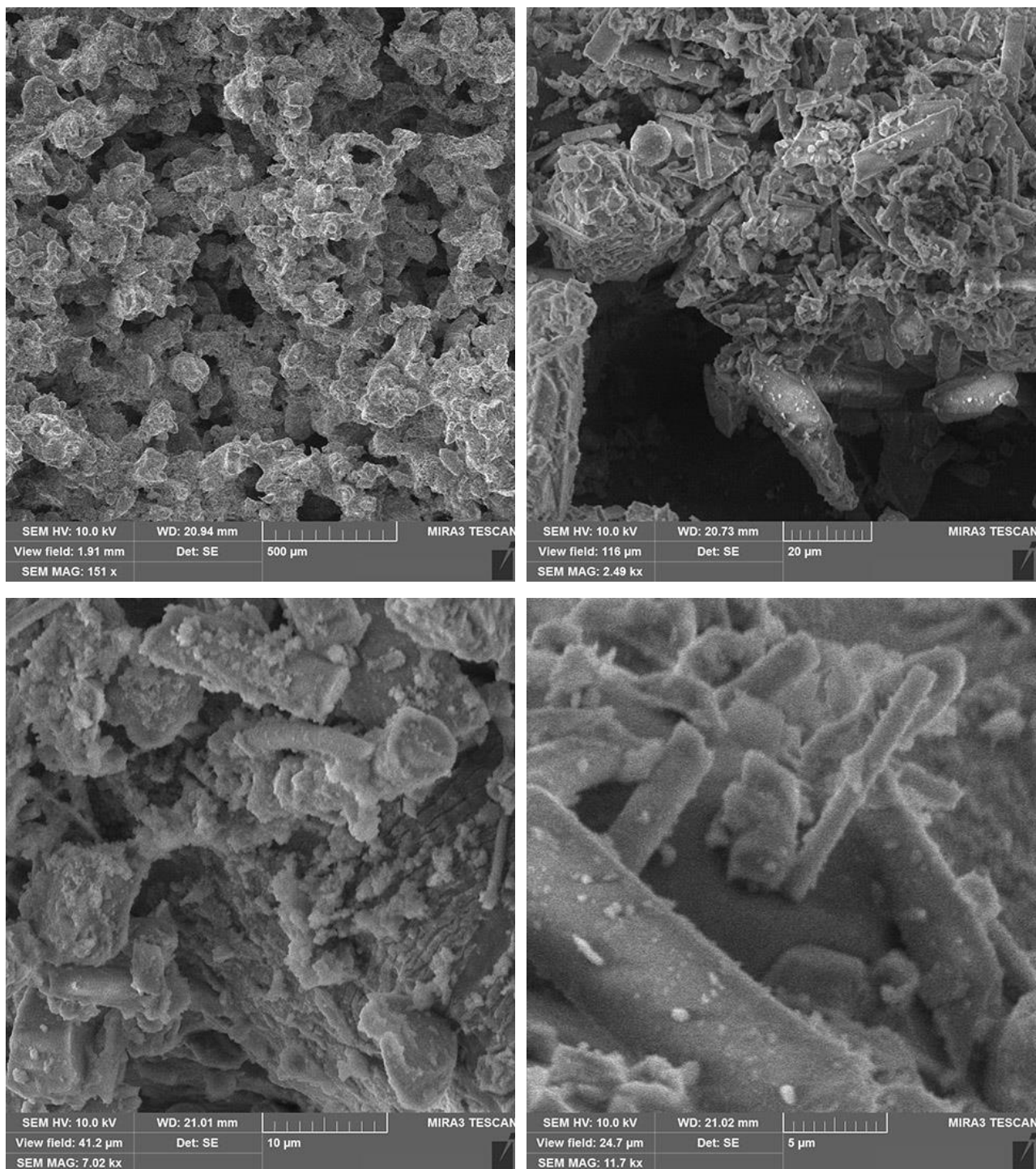


Рисунок 5.15 – Поверхні та структури злому алюміній-титанового диска армованого базальтовою мікрофіброю (електронна мікроскопія).

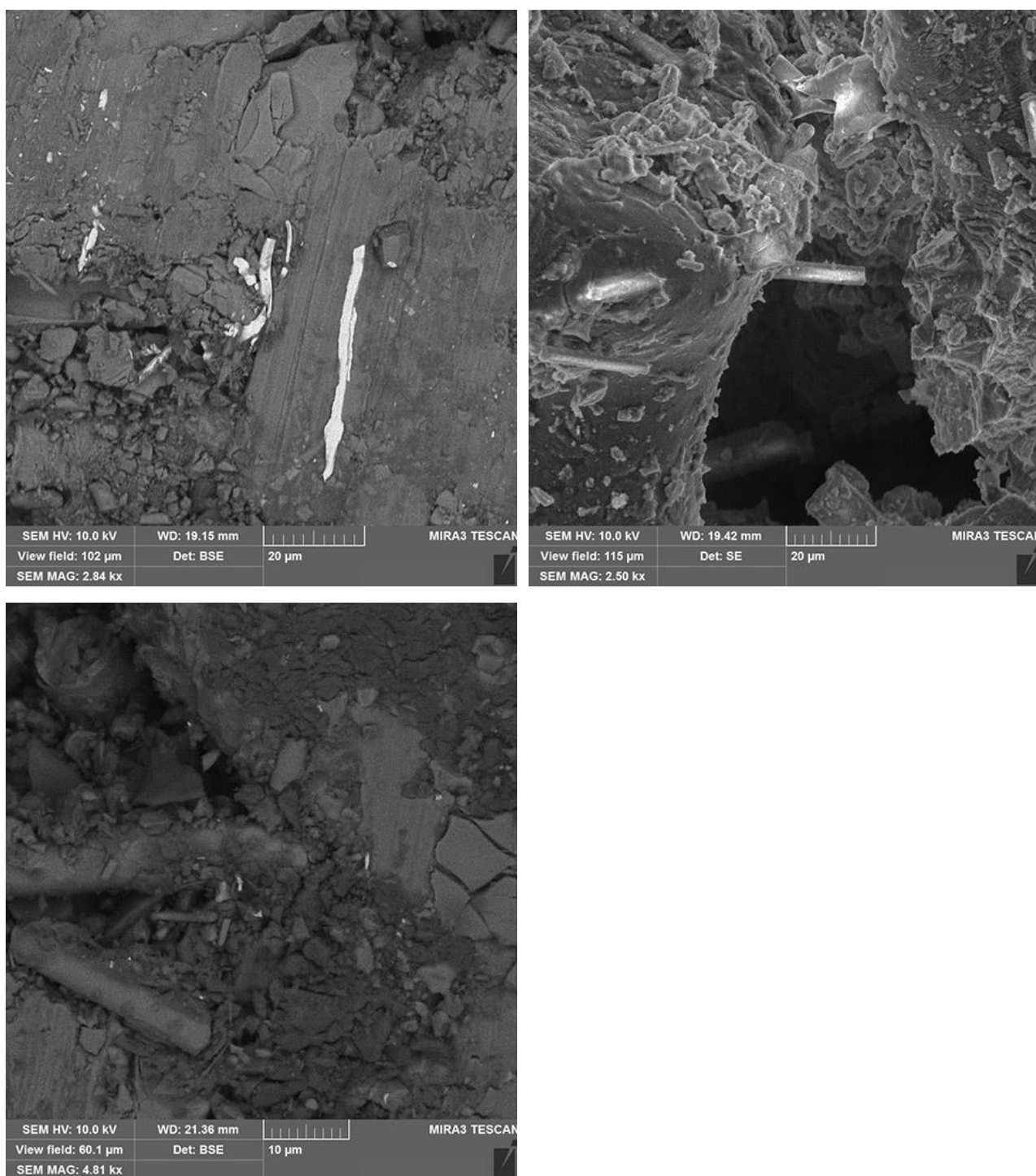


Рисунок 5.16 – Поверхня та структура зрізу алюміній-титанового диска армованого базальтовою мікрофіброю (електронна мікроскопія).

У результаті спікання суміші алюміній-титанового порошку та базальтової мікрофібри отримано композиційний матеріал із відкритими порами. Експеримент показав, що базальтові волокна добре змочуються розплавом

алюмінію. Отриманий диск може використовуватися в якості фільтруючого або конструкційного матеріалу.

5.2 Методи утилізації базальтових волокон та відходів базальтового виробництва шляхом переробки в мікронаповнювачі та композиційні матеріали

Накопичення великої кількості техногенних відходів, що є побічним продуктом діяльності різного роду виробництв, призводить до серйозних екологічних проблем зокрема до зменшення продуктивних земельних площ, забруднення ґрунту та води. Тому переробка техногенних відходів шляхом їх використання у виробництві композиційних та будівельних матеріалів сприяє вирішенню багатьох завдань, зокрема:

- утилізації відходів та регенерації забруднених територій;
- економії енергетичних та сировинних ресурсів;
- створення додаткових робочих місць;
- отримання фінансового прибутку.

У процесі виробництва штапельного базальтового волокна доволі значна частина розплаву, приблизно 5–10%, втрачається та випадає на дні камери волокнуутворення у вигляді так званих неволокнистих включень або корольків. Характерний вигляд неволокнистих включень зображений на рисунку 5.17.

Вивчалась можливість використання у якості армуючих компонентів цементних композицій і волокон діаметром понад 70 мікрон, лускоподібних матеріалів із гірських порід та різного роду відходів виробництва у вигляді подрібнених силікатних некондиційних матеріалів та "корольків" [159-164].

У якості основних об'єктів досліджень використані композиції на основі портланд цементного в'язучого та наповнювача у вигляді волокон із гірських

порід діаметром (70–700) мікрон, волокнистих відходів ("корольків") та луско подібного силікатного матеріалу [158].

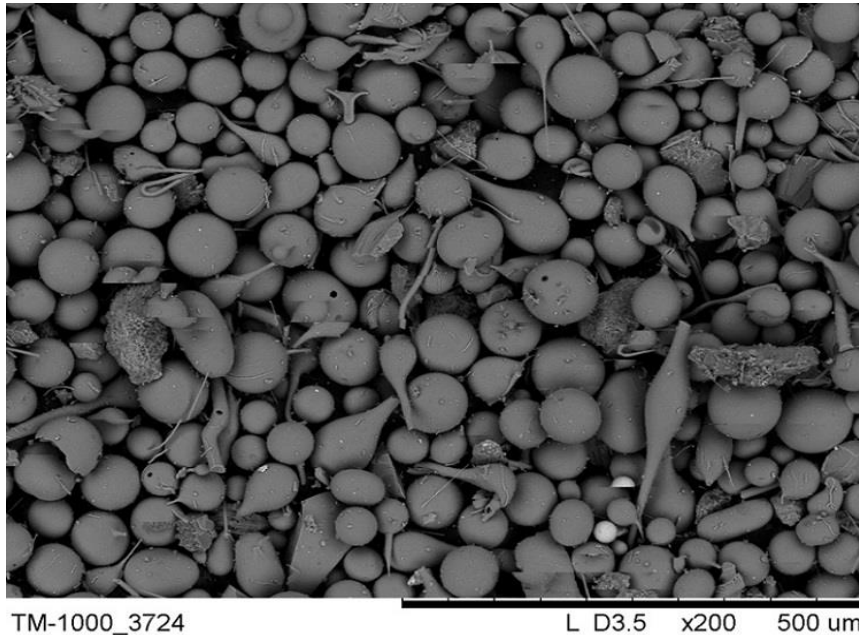


Рисунок 5.17 – Характерний вигляд неволокнистих включень, що утворюються в процесі одностадійного виробництва БСТВ.

Додатково до складу формованої суміші вводили до 10% силікат містких відходів у вигляді мелених некондиційних та пошкоджених бетонних та мінераловатних матеріалів і виробів. Хімічний склад армуючих матеріалів наведено в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 – Види та хімічний склад армуючих матеріалів

Армуючий компонент	Склад, мас. %							
	SiO ₂	CaO	R ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃ + FeO	Al ₂ O	TiO ₂	п.п.п.
Волокно з гірських порід, волокнисті відх. ("корольки")	49,71-52,20	11,70-13,90	1,80-2,03	2,01-2,88	12,51-14,89	14,90-16,22	0,3-0,7	0,9-1,2
Лускоподібний матеріал	48,20-49,10	8,10-8,31	2,52-2,70	4,80-5,20	14,20-14,70	14,50-14,70	2,50-2,70	0,90-1,11

Таблиця 5.6 – Характеристики лускоподібного наповнювача

Товщина, мікрон	1,8 - 4,5
Розмір частинок, мм	0,25 - 9,0
Насипна щільність, кг / м ³	120 – 350
Хімічна стійкість, % ,:	
H ₂ O	97,5 - 99,5
0,5 N NaOH	77,0 - 97,3
2,0 N NaOH	52,0 - 86,2
2,0 N HCl	40,5 - 73,8

Визначення мікроструктури зразків проводили на растровому електронному мікроскопі TESLA-BS-300. Для цього на поверхню зразка розміром 10x10x10 мм напилували шар золота товщиною 20-30 нм.

У роботі використані класичні методи дослідження відповідно до ГОСТ, ДСТУ, ТУ.

Корозійну стійкість волокнистих та лускоподібних наповнювачів визначали за взаємодією із насиченим розчином Ca(OH)₂, а також із рідкою фазою портландцементу, що твердне.

У разі використання портландцементу в якості матеріалу матриці, процес взаємодії армуючої компоненти з новоутвореннями тверднучого в'язучого зумовлений хімічною взаємодією Ca(OH)₂ з поверхнею наповнювача. Цей процес супроводжується зниженням кількості вільного вапна та збільшенням кількості гідросилікату в складі новоутворення.

Інтенсивна взаємодія наповнювачів із портландитом цементного каменю, що твердне, підтверджена результатами електронно-мікроскопічних досліджень мікроструктури сформованих зразків (рисунок 5.18).

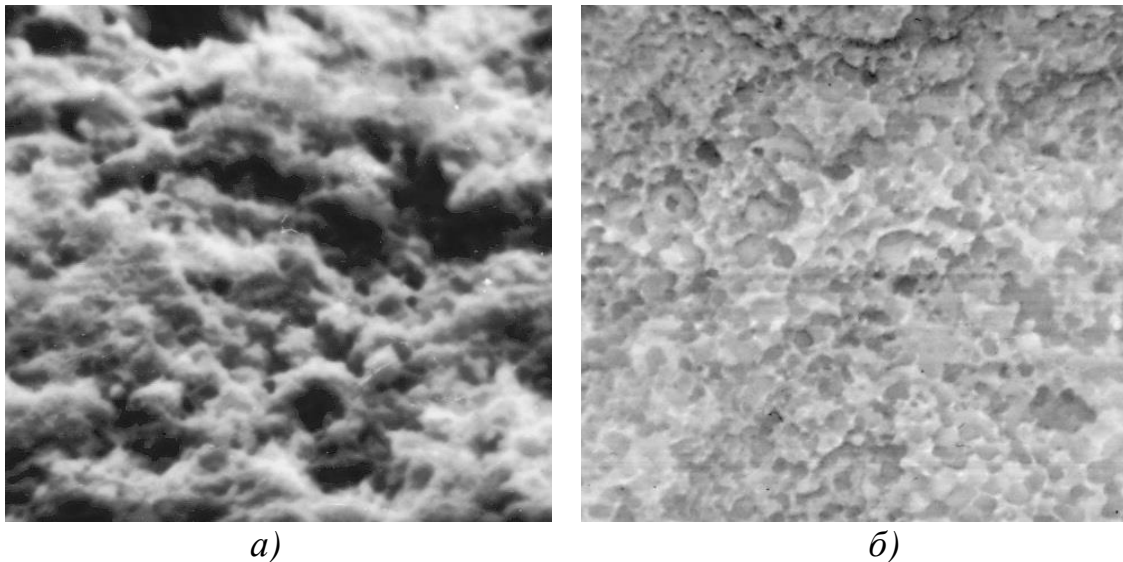


Рисунок 5.18 – Мікроструктура композитів на основі цементного в'язучого та різних типів наповнювачів: а) лускоподібного, б) волокнистого ("королька").

За нормальних умов затвердіння портландцементу, композиції, що включають волокна, луску, волокнисті відходи, характеризуються збільшеним рівнем міцності.

Мікроструктура композиту на основі портландцементу та лускоподібного матеріалу сформована кристалічними групами неправильної форми, що зрослися між собою. Присутні пори витягнутої та округлої форми розміром до 120 мікрон, деякі до 300 мікрон. Поміж окремими порами спостерігаються перегородки товщиною до 5 мікрон.

Матеріал на основі портландцементу та волокнистого наповнювача ("королька") має пористу структуру та складається з мікрозернистих кристалів неправильної форми. Розміри кристалів 0,5–20 мікрон. У великих порах спостерігаються новоутворення значно більшого розміру, ніж структура основного матеріалу. Зона контакту між волокнами та матеріалом матриці суцільна.

Результати досліджень міцності отриманих композицій представлені в таблиці 5.7.

Таблиця 5.7 – Міцність композитів на основі волокнистих, лускоподібних наповнювачів, базальтових волокон та відходів ("корольок")

Наповнювач	Міцність при згині, МПа			
	7 діб	28 діб	3 місяці	6 місяців
Базальтове волокно 180 - 250 мікрон	18	19,2	21,6	25,5
Лускоподібний наповнювач	7,2	7,0	8,1	9,0
Неволокнисті відходи ("корольки")	21	22,5	23,2	25,7

Кількість волокнистих та лускоподібних наповнювачів у цементній матриці при об'ємно-довільному армуванні та звичайному способі змішування перебувала в межах 1-25%.

На рисунку 5.19 представлені зразки отриманих матеріалів.

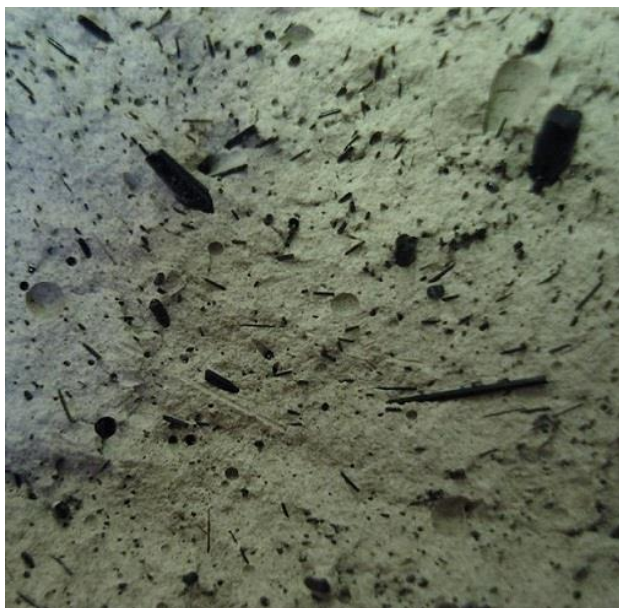




Рисунок 5.19 – Зразки матеріалів, отриманих на основі цементного в'язучого й наповнювачів у вигляді луско-волокнистих силікатмістких відходів.

5.3 Перспективний базальтовий композит

Полімери та композити на їх основі знаходять широке застосування в різних галузях народного господарства, особливо там, де висувуються жорсткі вимоги до експлуатаційних властивостей матеріалів. До таких полімерів належить політетрафторетилен (ПТФЕ, фторопласт-4, ф-4), що володіє низкою унікальних властивостей, таких як рекордно низький коефіцієнт тертя, висока термостійкість, неперевершена хімічна стійкість, біологічна сумісність тощо. З метою усунення деяких його недоліків зокрема великого коефіцієнту термічного розширення, холодної текучості під навантаженням, порівняно низької твердості, низької зносостійкості додатково в полімерну матрицю вводять наповнювачі. Корегування виду та вмісту наповнювача забезпечує оптимальний підбір експлуатаційних властивостей кінцевого матеріалу [165, 166]. Волокнисті наповнювачі надають матриці ПТФЕ міцності, жорсткості, термічної й хімічної стійкості. Дисперсні – підвищують твердість, зносостійкість, теплопровідність

композиційного матеріалу тощо [167]. Крім того, окремі наповнювачі здійснюють модифікацію матриці на міжмолекулярному й надмолекулярному рівні: Ф-4МБ, ультрадисперсний ПТФЕ (“Формум”) [168, 169].

Одним із перспективних волокнистих наповнювачів є базальтове волокно (БВ) [179, 217]. Вихідною сировиною для одержання базальтового волокна є природний камінь, запаси якого є невичерпними (30 % земної кори) [15]. БВ має високу термостійкість, температурний інтервал експлуатації знаходиться в межах від -260°C до $+700^{\circ}\text{C}$ (для скляних волокон – від -60°C до $+450^{\circ}\text{C}$). БВ має високу корозійну та хімічну стійкість до дії агресивних середовищ: розчинів солей, кислот, лугів (скловолокно характеризується недостатньою стійкістю до дії лугів та морської води) [169]. Вуглецеве волокно має високу гігроскопічність. Така особливість лімітує використання вуглецевих фторкомпозитів у вузлах деталей машин, що призначені для роботи в рідких та газоподібних середовищах. Цього недоліку позбавлене базальтове волокно, оскільки воно має низьку гігроскопічність – 1% (скляне волокно – 10-20 %) [170].

Наявний фактичний матеріал підтверджує ефективність та доцільність армування полімерних матриць із допомогою базальтового волокна. Особливістю використання базальтового волокна є те, що вид матриці визначає особливості проведення самого наповнення (кількість наповнювача, його фракційний склад, технологічні особливості підготовки та переробки композиції тощо).

Проведені дослідження та представлені результати показують ефективність таких варіантів армування для різних матриць:

- поліаміди: 15 % наповнення, розмір частинок – 40-50 мікрон;
- поліетилен високого тиску: 10-20 % наповнення, розмір частинок ≥ 140 мікрон;
- епоксидні компаунди: 20 % наповнення, розмір частинок ≥ 140 мікрон [171, 172].

Є дані про ефективність наповнення базальтовим волокном поліамідної та фенолформальдегідної матриці, проте інформація про кількість наповнення та фракційний склад відсутня [170].

Наявна інформація про ефективність армування ПТФЕ з допомогою БТВ (діаметр 7-10 мікрон), при використанні стандартних технологій змішування, пресування та спікання композицій на основі ПТФЕ. Результати показують ефективність наповнення матриці при невеликих концентраціях БТВ (2-3 мас.%) [173]. Також відображена ефективність активації поверхні БТВ у планетарному млині АГО-2 перед змішуванням та пресуванням ПТФЕ заготовок. Проте ефективна концентрація наповнювача залишилася на рівні до 5 мас.% [174].

Ціллю роботи є дослідження впливу супертонкого базальтового волокна на властивості ПТФЕ. Проведення порівняння властивостей отриманих композитів із матеріалом наповненим тонким скляним волокном: ПТФЕ + 15 % скляного волокна (Ф4С15). На основі отриманих результатів зробити висновок про ефективність заміни тонкого скляного волокна (7-10 мікрон) на волокна подрібненого БСТВ (1,5 мікрон).

Структуру композитів досліджували методами зондової скануючої мікроскопії (mira3 TESCAN), дифрактометром ДРОН-4-07 (НВП "Буревісник").

Механічні властивості (розривне навантаження та відносне подовження) зразків проводили на розривній машині Р-0,5 в сертифікованій лабораторії кафедри опору матеріалів СумДУ (шкала вимірів приладу - від 0 до 500 кГс.; швидкість переміщення затискачів - 1мм / хв.). Дослідження показників зносу зразків проводили на приладі СМТ-1, встановленому в лабораторії кафедри ПМ і ТКМ СумДУ (контр тіло – втулка діаметром $22\pm 0,01$ мм зі сталі 45 твердістю 45 HRC; число обертів контр тіла – 1000 об/хв.; номінальне навантаження на зразок - 205,725Н; шлях притирання заготовки - 2000 м; шлях тертя випробування - 27129,6 м). Додатково прилад оснащений інфрачервоним пірометром для визначення температури в зоні тертя під час проведення випробувань.

Об'єктом дослідження є композиційні матеріали на основі ПТФЕ, БСТВ та Ф-4МБ. Предметом досліджень є структурна модифікація ПТФЕ. Вихідні матеріали та їх коротка характеристика наведені у таблиці 5.8.

Підготовку базальтового супертонкого волокна та змішування полімерних композицій проводили у млині МРП-1М (7000 об/хв.). Подрібнення БСТВ проводилося у дві стадії по 3 хв. Для відсіювання неволокнистих включень подрібнене базальтове супертонке волокно просіювали через сито № 0,25. Перед змішуванням ПТФЕ з наповнювачем проводилася попередня активація полімеру в млині протягом 1 хв.

Таблиця 5.8 – Характеристика вихідних матеріалів

№ з/п	Вид матеріалу	Коротка характеристика
1	Фторопласт-4, марка "О"	Білий порошок, густина – 2,2 г/см ³ , міцність при розриві незагартованого зразка – не менше 23 МПа, відносне подовження незагартованого зразка – не менше 350 %, термостабільність при (415 ± 5) °С – не менше 100 год.
2	БСТВ	Середній діаметр – 1,5 мікрон; довжина – 4-6 см; кількість корольків по вазі (0,25 мм) – до 10 %; загальна кількість корольків – 30–35 %; температура експлуатації – від -200 до +700 °С; гігроскопічність – 1 %; модуль пружності – 910–1100 МПа.
3	Фторопласт-4МБ, марка "П"	Порошок білого кольору, міцність спеченого зразка при розриві – не менше 20 МПа, термостабільність (втрата маси) при 300 °С – не більше 0,25 %, відносне подовження при розриві – не менше 300 %.

З вихідних матеріалів за допомогою сухого змішування у млині МРП-1М були підготовлені 6 композицій і один контрольний зразок із чистого ПТФЕ, описаних в таблиці 5.9. Для порівняння був використаний готовий зразок Ф4С15.

Таблиця 5.9 – Характеристика підготовлених композицій

№ з/п	Композиція	Вид наповнювача	Вміст наповнювача, мас.%
1	Ф4БВ3	БСТВ	3
2	Ф4БВ8	БСТВ	8
3	Ф4БВ10	БСТВ	10
4	Ф4БВ12	БСТВ	12
5	Ф4БВ15	БСТВ	15
6	Ф4БВ8МБ	БСТВ+Ф-4МБ	8+3
7	Ф4	Ненаповнений Ф-4	0

Зазначені композиції пресувалися у металевій прес-формі (заготовка – втулка: зовнішній діаметр – 50 мм, внутрішній діаметр - 35 мм, висота - 50 мм, товщина - 7,5 мм). Пресування здійснювалося без до пресування. Заготовки з чистого ПТФЕ без наповнювачів пресувалися при тиску 400 кг/см², наповнені композити – при тиску 600 кг/см². Після досягнення цього піку тиску заготовки витримувалися 6 хв., і тиск поступово скидався до нуля, після чого заготовки виймалися з прес-форми.

Відпресовані заготовки спікали за схемою, що показана на рисунку 5.20).

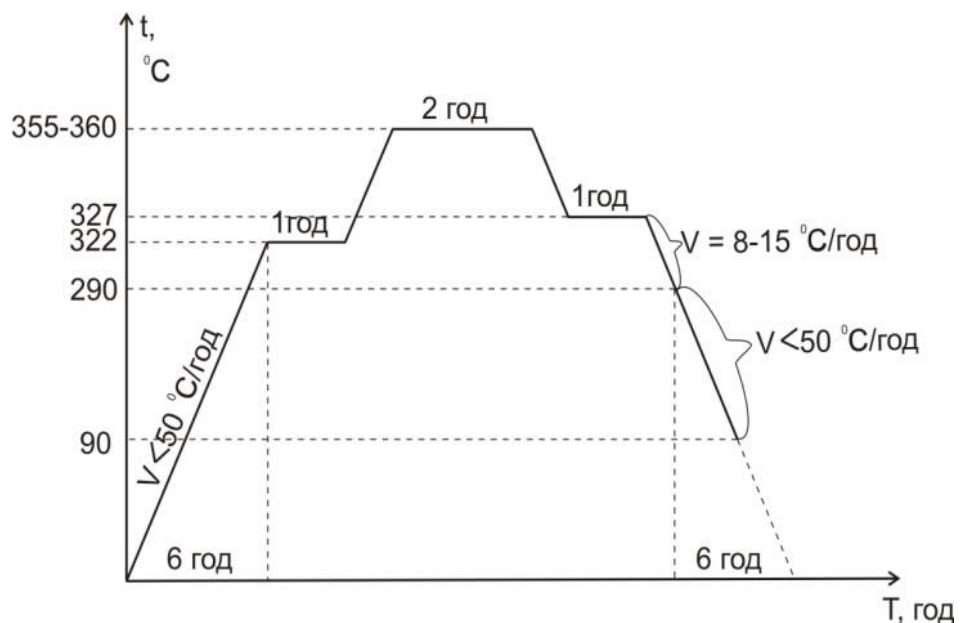


Рисунок 5.20 – Графік спікання заготовок із ПТФЕ

Після спікання й охолодження заготовки були витримані за температури 23° С протягом 6 годин [175]. З кожної заготовки були отримані дослідні зразки у вигляді кілець.

У таблиці 5.10 наведені результати досліджень механічних властивостей заготовок.

Вимірювання показали, що у разі вмісту БСТВ на рівні 3%, механічні властивості композиту кращі, ніж у базового полімеру (ПТФЕ). Подальше збільшення вмісту БСТВ призводить до поступового зменшення міцності, хоча й у допустимих межах. Ці зміни варто аналізувати в комплексі з іншими характеристиками композиту.

Таблиця 5.10 – Фізико-механічні властивості композитів

№ з/п	Склад композиту	Міцність при розриві σ_p , Мпа	Відносне подовження δ , %
1	Ф4С15	9,8-17,1	150-300
2	Ф4БВ3	26,2	205
3	Ф4БВ8	19,1	161
4	Ф4БВ10	18,7	167
5	Ф4БВ12	16,8	146
6	Ф4БВ15	16,2	136
7	Ф4БВ8МБ4	17,8	125
8	Ф4	24,9	207

Дослідження ступеня кристалічності показали позитивний вплив Ф-4МБ на структуру композиту (рисунок 5.21). Оскільки більшість механічних властивостей, у тому числі й міцність на розрив, погіршуються зі збільшенням кристалічності [176-178].

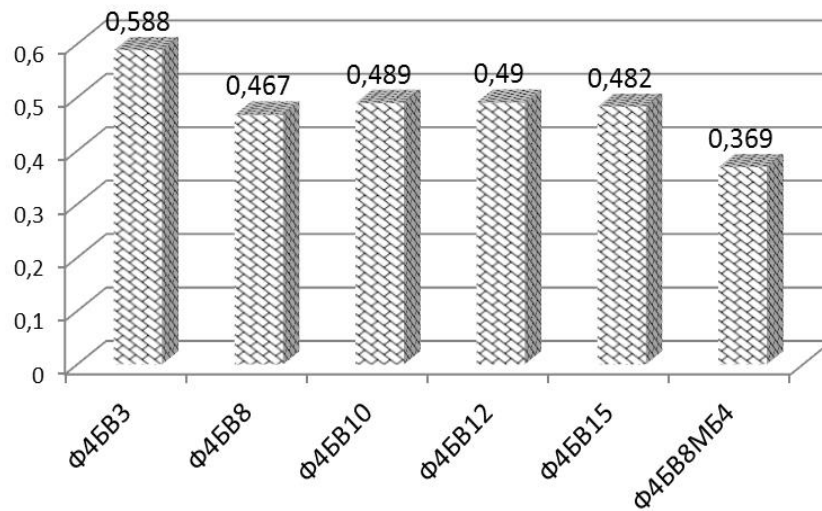


Рисунок 5.21 – Ступінь кристалічності досліджуваних зразків.

Вміст базальтового супертонкого волокна від 8 до 15 мас.% забезпечує практично однаковий ступінь кристалічності. Введення в полімерну матрицю, поряд із БСТВ, додаткового модифікатора – Ф4МБ, значно зменшує ступінь кристалічності (на 21 % у порівнянні з Ф4БВ8), проте, як бачимо з результатів досліджень фізико-механічних властивостей (таблиця 5.10), збільшення міцності не відбулося. Ця обставина потребує додаткового дослідження й уточнення.

Досліджені композити характеризуються кращими трибологічними властивостями в порівнянні з Ф4С15. У таблиці 5.9. представлені результати зносостійкості й температурна характеристика в зоні тертя композитів. Порівнюючи температуру в зоні тертя різних зразків, можна судити про відносно більший чи менший коефіцієнт тертя й абразивність матеріалу. Абразивність – це відносний показник, який варто оцінювати при врахуванні виду й місця ущільнення, оскільки високий показник зносостійкості не завжди є прийнятним, тому що такий зразок володіє високою абразивністю. Це, зі свого боку, викликає передчасний знос контр тіла. Слід враховувати, що здебільшого дешевшою є заміна ущільнювача, а не деталі.

Таблиця 5.11 – Зносостійкість композитів

№ 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	Ф4С15	2,248	15,19	170
2	Ф4БВ3	2,203	35,53	154
3	Ф4БВ8	2,233	7,05	155
4	Ф4БВ10	2,251	5,34	153
5	Ф4БВ12	2,266	6,71	172
6	Ф4БВ15	2,277	6,35	170
7	Ф4БВ8МБ4	2,234	31,70	142

З представлених даних зрозуміло, що зносостійкість композитів у разі вмісту БСТВ на рівні 10 мас.% краща, ніж у Ф4С15. Проте температура в зоні тертя все ж дає можливість стверджувати, що коефіцієнт тертя композитів Ф4БВ12, Ф4БВ15 знаходиться на рівні композиту, наповненого скляним волокном, Ф4С15. При вмісті БСТВ 8 та 10 мас.% коефіцієнти тертя менші, ніж у Ф4С15, та зносостійкість вища у 2,25 та 2,85 рази відповідно. Під знаком питання залишається композиція Ф4БВ8МБ4, оскільки знос великий, а температура в зоні тертя найменша серед решти досліджуваних композитів. Цей факт потребує більш глибокого дослідження і знаходження причинно-наслідкових зв'язків.

Висновки та перспективи подальших досліджень

Підсумовуючи проведену роботу, варто зазначити, що досліджувані композити володіють достатніми конкурентними перевагами, щоби їх можна було рекомендувати на заміну традиційних композитів модифікованих скляним волокном (Ф4С15). Як і прогнозувалося, використання подрібненого БСТВ

(діаметр - 1,5 мікрон) забезпечує якісно інший рівень структурної модифікації полімерної матриці в порівнянні з традиційним тонким скляним волокном (діаметр 7-10 мікрон). Ця обставина дає можливість досягти здебільшого кращих результатів при армуванні ПТФЕ з допомогою БСТВ у порівнянні зі СВ, за тієї умови, що необхідна кількість наповнювача БСТВ буде менша в 1,5-2 рази в порівнянні зі СВ.

Крім того, варто наголосити: використання БСТВ розширює області застосування композитів. Насамперед це криогенна техніка (до $-260\text{ }^{\circ}\text{C}$). Також ці композити кращі для експлуатації за підвищеної вологості (завдяки високій гігроскопічності скляних волокон, гігроскопічність Ф4С15 становить 0,04 % у порівнянні з 0,01 %, для чистого ПТФЕ). Трибологічні характеристики композитів із БСТВ здебільшого помітно кращі, ніж у Ф4С15.

Не останнім аргументом буде й екологічний аспект застосування БСТВ. У порівнянні зі скляним волокном базальтове волокно є більш екологічним продуктом за низкою ознак: сировина – природний камінь; під час виробництва не використовуються розчинники, барвники чи інші шкідливі речовини. Базальтове волокно не є канцерогеном і не виділяє небезпечних для людини речовин у повітряному і водному середовищі, негорюче, вибухобезпечне. Проведені дослідження вказують на можливість та доцільність використання різного роду силікатомістких відходів при виготовленні дисперсно–армованих композицій на основі цементних в'язучих для застосування в дорожньому будівництві в якості тротуарної плитки, бортового каменю, бордюрів та ін. Сировинна база ефективних будівельних матеріалів може бути розширена завдяки більшому обсягу джерел та сховищ техногенних відходів. Використання вищевказаних відходів та вторинних продуктів дозволить у 2–3 рази знизити вартість готових матеріалів, підвищити їхню якість та поліпшити екологічний стан навколишнього середовища.

6. АМОΡФНІ ТА МІКРОКРИСТАЛІЧНІ МІКРОСФЕРИ, СПОСІБ ПРОМИСЛОВОГО ВИРОБНИЦТВА, ДОПУСТИМІ ЩІЛЬНОСТІ ХАОТИЧНОГО НАПОВНЕННЯ В ОБ'ЄМІ КОМПОЗИТУ

6.1 Аморфні та мікрористалічні мікросфери з мінеральних порід андезито-базальтової групи та спосіб їх промислового виробництва.

Глобальний ринок мікросфер упродовж багатьох років демонструє стабільну позитивну динаміку зростання об'ємів виробництва та споживання. Це зумовлено як унікальними властивостями продукту, так і надзвичайно широким спектром різноманітних галузей його використання, починаючи з медицини та закінчуючи багатьма галузями промисловості. Найбільш популярними є силікатні мікросфери на основі натрій-кальцієвого (а-скло) або алюмоборсилікатного (е-скло) типів скла та полімерні мікросфери з полістиролу та поліетилену. Менш поширені – керамічні та металеві мікросфери. Крім того, мікросфери можуть бути суцільними (beads) або порожнистими (balloons). Характерний зовнішній діаметр мікросфер міститься в діапазоні від 1 до 1000 мікрон.

Якщо кілька років тому визначальними для прийняття остаточного рішення про практичне використання мікросфер із того чи іншого матеріалу були один, максимум два параметри, то сьогодні технологи приймають своє рішення на основі аналізу сукупності з п'яти, шести й більше параметрів.

Найбільш популярними в індустрії композиційних матеріалів є скляні мікросфери. Однак є ціла низка застосувань, де фізичні та хімічні властивості мікросфер на основі натрій-кальцієвого або алюмоборсилікатного скла є незадовільними. Зокрема такі мікросфери є недостатньо стійкими під час роботи у вологому та хімічно агресивному середовищі, мають обмежений температурний інтервал використання та невисокий опір тепловому удару. Крім

того, скляні мікросфери мають недостатньо високі механічні параметри – абразивну стійкість, міцність на стискання і є прозорими для світла. Для порівняльного аналізу властивостей найбільш поширених силікатних матеріалів штучного та природного походження ми склали таблицю основних фізичних параметрів, що можуть бути визначальними для практичного використання скляних та базальтових мікросфер.



Рисунок 6.1 – Несортовані за розміром та формою базальтові мікросфери, виготовленні методом індукційної плавки.

У таблиці 6.1. матеріали з кращими механічними, теплофізичними або хімічними властивостями позначені ***, з гіршими відповідно ** та *. Якщо підсумувати за трьох бальною шкалою кількість балів, що набирає той чи інший матеріал, то базальт отримає 2.93, а-скло – 1.07 та е-скло 2.0 бали відповідно. Цей результат беззаперечно свідчить про те, що вироби виготовленні з базальту мають значні системні переваги перед аналогічними виробами з а- та е-скла за широкою сукупністю механічних параметрів, абразивною та хімічною стійкістю, температурному інтервалу використання, опору тепловому удару, діелектричним властивостям та іншому. Під час складання таблиці ми використали інформацію, наведену в [181-183] та в багатьох інших публікаціях.

Таблиця 6.1 – Фізичні властивості литого базальту, вапняно-натрієвого (а-скло) та алюмоборосилікатного (е-скло) скла

Фізична величина [одиниця виміру]	Литий базальт	Вапняно- натрієве скло (а-скло)	Алюмоборо- силікатне скло (е-скло)
Густина розплаву [kg/ m ³]	2400-2700	2354	2530
Густина в твердому стані [kg/ m ³]	2900-2960	2520	2640
Модуль пружності (модуль Юнга) [N/m ²]	*** 1.1·10 ¹¹	* 0.72·10 ¹¹	** 0.77·10 ¹¹
Міцність на розрив [N/m ²]	*** 3.5·10 ⁷	* 2.0·10 ⁷	** 3.0·10 ⁷
Міцність на стискання [N/m ²]	*** 5.4·10 ⁸	* 1.0·10 ⁸ -2.8·10 ⁸	** 3.8·10 ⁸
Модуль жорсткості (зсуву) [N/m ²]	*** 0.45·10 ¹¹	* 0.3·10 ¹¹	** 0.32·10 ¹¹
Міцність на зсув [N/m ²]	*** 1.0·10 ⁸	* 3.1·10 ⁷	** 6.1·10 ⁷
Міцність на злом (вигинання) [N/m ²]	*** 4.5·10 ⁷	* 3.0·10 ⁷	** 3.1·10 ⁷
Коефіцієнт Пуассона	0.23	0.22	0.21
Твердість за Моосом	*** 8.5	* 5.5-6	** 6.0-6.5
Твердість за Віккерсом (ISO409-1) [kgf/mm ²]	*** 700-800	* 500-550	** 550-630
Коефіцієнт тертя (Базальт або скло до м'якої сталі):	*** 0.245 неполірований 0.21 полірований	** 0.9-1.0	* 1.0
Коефіцієнт лінійного теплового розширення [1/°K] 273-373°K 373-473°K	** 7.7·10 ⁻⁶ 8.6·10 ⁻⁶	* 9.3·10 ⁻⁶	*** 5.4·10 ⁻⁶
Гігроскопічність [%]	*** 0.1	* 0.9-1.1	** 0.8-1
Питома теплоємність [J/kg °K]	840	796-880	764
Температура плавлення [°C]	*** 1200-1300	* 930-960	** 1066-1077
Температура розм'якшення [°C]	*** 1100	* 735	** 830-860
Температура верхньої границі кристалізації °C	1200-1310	940	1130

Коефіцієнт поверхневого натягу розплаву [N/m]	0.27-0.4	0.304	0.32
Теплота плавлення [J/kg]	$4.2 \cdot 10^5$ (+/-30%)	-	-
Коефіцієнт теплопровідності [W/m K]	0.8	0.937	0.97
Опір тепловому удару [°K]	*** 150, min. 50 cycles	* 50-110	** 120
pH при 25 °C	8-10	11-12	8-9
Втрата ваги при годинному кип'ятінні у воді [%]	*** 0.2-0.5	* 11.1	** 1.7
Поверхневий електроопір [ohm]	$1.0 \cdot 10^{10}$	$6.5 \cdot 10^{10}$	$1.0 \cdot 10^{11}$
Об'ємний електроопір [ohm·m]	$1.0 \cdot 10^9$	$1.0 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^{12}$
Діелектрична константа при 1 MHz та 20° C	2.2-2.5	6.9-7.3	5.8-6.4
Тангенс кута втрат при 1 MHz та 20° C		0.007-0.0085	0.001
Діелектрична міцність	10 KV/mm		8-12 KV/mm
Середній бал за 3-бальною шкалою	2.93	1.07	2.0

Для варіння скла використовують багатокомпонентну шихту. Це вимагає ґрунтовного дороговартісного контролю хімічного складу кожної компоненти та суміші загалом. Необхідно також постійно ретельно контролювати однорідність змішування компонентів, що входять до складу шихти.

Крім того, мікросфери на основі алюмоборсилікатного скла містять достатньо дорогі та екологічно небезпечні сполуки бору. Це створює додаткові проблеми як в процесі їх виробництва, так і під час утилізації виробів, що містять мікросфери з е-скла.

З метою усунення зазначених недоліків, ми пропонуємо використовувати мікросфери виготовлені на основі методу перегрітих розплавів з однокомпонентної екологічно чистої сировини – щєбню гірських порід

андезито-базальтової групи [103, 184, 216]. Такі мікросфери мають низку суттєвих переваг перед стандартними скляними мікросферами, а саме:

- значно більшу поверхневу твердість, яка становить 8-8.5 одиниць за шкалою Мооса для андезитових мікросфер та 5-7 одиниць для скляних мікросфер, що визначає підвищену абразивну стійкість композиційних матеріалів, наповнених андезитовими мікросферами;
- підвищена механічна міцність на стискання та злам;
- виробництво базується на дешевій та екологічно чистій однокомпонентній мінеральній шихті у вигляді щебню гірських порід, таких як базальти, діабази, габро, андезити;
- підвищена хімічна стійкість у вологих та хімічно агресивних середовищах;
- відсутність у хімічному складі мікросфер сполук бору.

Мікросфери з базальту мають насичений чорний колір, що в деяких застосуваннях надає їм суттєві переваги перед оптично прозорими скляними мікросферами.

Здебільшого скляні мікросфери виготовляються за достатньо складною та надзвичайно енерговитратною двостадійною схемою. Вона полягає в тому, що на першому етапі за допомогою традиційних газових печей відбувається процес варки скла. Після охолодження скло подрібнюють із використанням механічних млинів до порошкового стану. Середній розмір частинок порошку визначається часом молоття. Далі порошок сепарують за фракціями із різними розмірами частинок. На другому етапі виробництва ці частинки вільно падають всередині труби під дією сили тяжіння. У верхній частині труби розміщують пристрій для швидкого нагрівання та оплавлення частинок порошку. Під дією сил поверхневого натягу розплавлені частинки, що вільно падають, приймають сферичну форму. Зібрані в нижній частині установки мікросфери додатково пропускають через систему сит, відокремлюючи брак у вигляді сплавлених гантелеподібних частинок, після чого фасують за фракціями згідно з розміром.

Незважаючи на певну універсальність, така схема виробництва є надзвичайно енерговитратною та малопродуктивною.

Більш близьким до пропонованого є одностадійний спосіб виробництва скляних мікросфер із легкоплавкого натрієвого скла. У рамках цього способу варіння скла відбувається в традиційній газовій печі. У зоні видавання розплаву створюється підвищена до 1380–1450° С область, на виході з якої перегрітий розплав подається на спеціальні головки інжекційного роздуву швидкісним потоком повітря. За допомогою цих головок відбувається переробка перегрітого розплаву в мікросфери. Під час падіння з висоти відбувається охолодження частинок, які досягають нижньої частини установки у твердому стані. Далі мікросфери подають на систему сит, де відбувається їх сепарація за розмірами та подальша переробка.

Однак описані способи є малоприсадибними для багатотоннажного виробництва мікросфер на основі гірських порід андезито-базальтової групи. Перший спосіб через низьку продуктивність та високі витрати енергії. Другий спосіб вимагає подачу на зріз головки роздуву сильно перегрітого розплаву з низькою в'язкістю. Необхідна для цього температура розплаву гірської породи в середньому на 400° С вища за температуру розплаву на основі натрій-кальцієвого та алюмоборсилікатного скла, та складає приблизно 1550-1750° С. Досягти таких температур розплаву гірських порід із використанням традиційних газових печей ванного типу надзвичайно складно з двох причин – дуже високої хімічної активності високотемпературного розплаву гірських порід, що призводить до швидкого пошкодження футерування печі, а також необхідності переходу від пального у вигляді газоповітряної суміші до кисневого дуття. Виконання цих двох завдань суттєво збільшить вартість плавильного агрегату та витрати на його експлуатацію, що відповідно негативно вплине на собівартість продукції. На даний момент у технічній літературі не описано жодних спроб створення та експлуатації подібних агрегатів.

Для розв'язання поставленого завдання нами створена технологічна лінія для одностадійного багатотоннажного виробництва мікросфер із шихти гірських

порід на основі високотемпературного плавильного агрегату – електричної індукційної печі з мідним водоохолоджуваним тиглем або плазмової печі. Використання подібних плавильних агрегатів дозволяє достатньо легко отримувати розплав із температурою приблизно 2250–2350° С в зоні індуктора або плазмового розряду та 2100–2150° С у зоні видавання розплаву. Це гарантовано дозволяє забезпечити подачу перегрітого до 1550–1700° С розплаву до головок роздуву. Оскільки величина в'язкості розплаву за таких температур недостатня для процесу волокноутворення, головки роздуву будуть розщеплювати струю розплаву на величезну кількість мікро крапель. Під дією сил поверхневого натягу ці мікро краплі будуть приймати сферичну форму й під час швидкого охолодження в процесі вільного падіння утворювати мікросфери з аморфного скла на основі порід андезитово-базальтової групи. Мікросфери, що під дією сил гравітації осідають у нижній частині камери роздуву, далі транспортуються в накопичувальний бункер. В залежності від конструкції головок роздуву, температури та в'язкості розплаву, а також кількості та температури повітря, що подається на головки роздуву, можливе утворення широкого спектру мікросфер різноманітних діаметрів, від 15-20 мікрон до 1.0-3.0 міліметрів. Збільшення температури та зниження в'язкості розплаву призводять до зменшення середнього діаметру мікросфер. Аналогічно, збільшення об'єму повітря, що подається на головки роздуву та підвищення його температури також зменшує середній діаметр мікросфер, що утворюються.



Рисунок 6.2 – Акустичні головки роздуву.

Для деяких спеціальних застосувань, наприклад в якості пропанту, надзвичайно важливою є міцність мікросфер на стискання. У цьому разі мікросфери необхідно піддати додатковій термічній обробці, для зняття внутрішніх напружень та переводу базальту в мікрокристалічний стан.

Блок-схема технологічної лінії для виробництва мікросфер з андезито-базальтової однокомпонентної шихти представлена на рисунку 6.3.

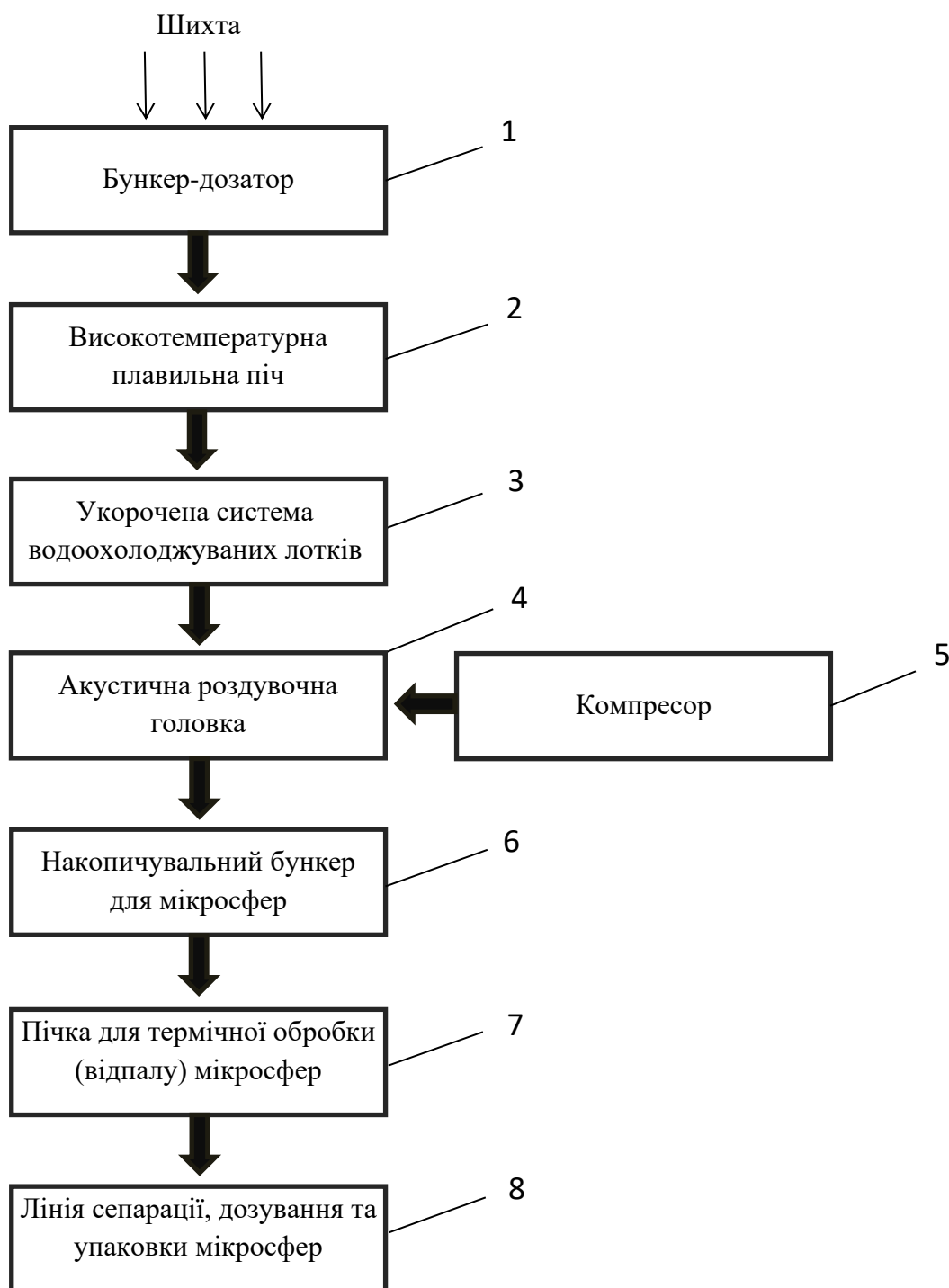


Рисунок 6.3 – Блок-схема технологічної лінії для виготовлення аморфних та мікрокристалічних мінеральних мікросфер із шихти мінеральних порід.

Технологічна лінія для виготовлення аморфних та мікрокристалічних мінеральних мікросфер включає бункер-дозатор 1 до якого подається мінеральна шихта, призначена для переробки в мікросфери, високотемпературну плавильну піч 2 у вигляді електричної індукційної печі з мідним водоохолоджуваним

тиглем або плазмової печі, укорочену систему водоохолоджуваних лотків 3, головку акустичного роздуву інжекційного типу 4, компресор 5, накопичувальний бункер для мікросфер 6, пічку для термічної обробки (відпалу) мікросфер 7, лінію сепарації, дозування та упаковки мікросфер 8, що складається із системи сит з отворами різного розміру, окремих бункерів-дозаторів для мікросфер різного розміру та пакувального пристрою. У деяких випадках використання шихти з низькою температурою плавлення пристрій диспергування 4–5 може бути спрощений та складатися зі швидкообертового зубчастого колеса. Однак спосіб диспергування розплаву за допомогою компресора та акустичних головок є значно більш універсальним. Піч відпалу мікросфер 7 має опційний характер та використовується лише у випадку необхідності отримання продукту з підвищеною міцністю на стискання.

Функціонування технологічної лінії відбувається таким чином: подрібнена до належної фракції та ретельно висušена шихта за допомогою механічного підйомника завантажується до бункеру-дозатору 1 в нижній частині якого розташовано дозуючий пристрій неперервної дії. Під дією сил тяжіння шихта, що пройшла крізь дозуючий пристрій неперервно сиплеться зверху в піч 2 на розігріте до температури 1900–2200° С дзеркало розплаву, де за таких високих температур надзвичайно швидко відбуваються процеси плавлення та гомогенізації розплаву. Видавання розплаву з печі відбувається методом переливу з верхньої частини агрегату. Характерна температура розплаву на виході з печі – 1900–2100° С. Через систему похилих укорочених мідних водоохолоджуваних лотків 3 розплав подається на пристрій диспергування 4 – акустичні головок роздуву інжекційного типу. У головках роздуву струмінь розплаву потрапляє до високошвидкісного (500–750 м/сек) потоку повітря, що нагнітається за допомогою компресора 5. Конструкція головки роздуву передбачає існування спеціальної кільцевої порожнини, що створює в потоці повітря потужні ультразвукові коливання. Під час взаємодії струменя розплаву з високоенергетичним потоком повітря відбувається диспергування розплаву на

мікрокраплі, що під дією сил поверхневого натягу приймають ідеальну сферичну форму. Ці краплі падають у вертикальній камері, де вони швидко охолоджуються та твердіють. З нижньої частини камери диспергування мікросфери транспортуються до накопичувального бункеру для мікросфер 6. В подальшому мікросфери надходять до печі відпалу 7, що має опційний характер. У цій печі мікросфери нагріваються до температури 700–800° С та витримуються протягом кількох годин, після чого повільно охолоджуються. Це робиться для зняття внутрішніх напружень у матеріалі та переводі його в мікрокристалічний стан, що суттєво підвищує механічну міцність мікросфер на стискання. Після цього мікросфери потрапляють до пристрою сепарації, дозування та упаковки мікросфер 8, де за допомогою системи сит відбувається сепарація мікросфер на фракції за їхнім діаметром. Після сепарації відбувається фасування, пакування та маркування виробів для подальшого продажу.

Пропонована технологічна лінія для виготовлення аморфних та мікрокристалічних мінеральних мікросфер забезпечує можливість великотоннажного одностадійного виробництва мікросфер із шихти мінеральних порід на основі однокомпонентної екологічно чистої сировини – щербню гірських порід андезито-базальтової групи з високою продуктивністю та енергоощадністю, і відповідно низькою собівартістю продукції.

Перерахуємо основні сфери застосування базальтових мікросфер:

- наповнювач матраців для хворих, що потребують тривалої реабілітації після важких операцій, опікових та механічних травм;
- базальтові мікросфери модифіковані оксидом ітрію – для радіаційної терапії хворих на рак печінки та підшлункової залози, середня ціна терапевтичної дози препарату величиною 0,1 г на основі ітрій-алюмо-силікатних (YAS) мікросфер сягає 20 тисяч доларів США;
- ефективний мікронаповнювач для композиційних матеріалів, що виготовляються методом литва під тиском, оскільки мікросфери практично не впливають на в'язкість композиції, але суттєво покращують її абразивну стійкість та поверхневу мікротвердість,

покращують стабільність геометричних розмірів виробів, зокрема, значно зменшує короблення виробів під час охолодження та в процесі експлуатації;

- ефективний мікронаповнювач для фарб, ґрунтівок, шпаклівок, захисних покриттів, ремонтних сумішей, полімер-базальтових підлог, що суттєво підвищує абразивну стійкість, мікротвердість поверхні матеріалу та термостійкість;
- використання в якості радіаційно-захисної добавки у фарбах, покриттях, панелях, спеціальних бетонах та інше;
- модифікуючий мікронаповнювач у композиційних сумішах для 3D друку;
- енергоефективний розклинюючий елемент (проппант) для запобігання змикання тріщини всередині породи під час видобутку вуглеводнів методом гідророзриву пласту [185];
- додаток до бурових розчинів, що покращує ковзання інструменту в процесі буріння та запобігає затисненню його породою;
- діелектричні покриття для захисту від електричних коронних розрядів;
- основа сумішей для тестування різноманітних фільтрів;
- енергоефективні фільтруючі елементи та наповнювачі для хроматографічних колонок;
- наповнювач для конденсаційних та перегінних колон;
- мелючий елемент у бісерних млинах;
- робочий елемент у дробоструменевих машинах, що можуть використовуватися для очищення металевих поверхонь та їхнього зміцнення шляхом галтовки;
- порошки для детонаційного та плазмового нанесення покриттів та флокування поверхонь, зокрема для очорнення поверхонь сонячних колекторів [186];

- розклинюючий елемент для фіксації товщини адгезійного шару під час склеювання поверхонь (spacer);
- суттєво вища робоча температура застосування дозволяє використовувати мінеральні мікросфери для наповнення та модифікації алюмінієвих сплавів та склокерамічних композицій зокрема ситалів.

На фотографіях нижче наведено деякі приклади використання базальтових мікросфер.



$$d < 0,8$$

$$0,8 < d < 2$$

$$d > 2$$

Рисунок 6.4 – Абразивостійкі антиковзні покриття виготовленні на основі базальтових мікросфер та металевих матриць.

Базальтові мікросфери можуть використовуватися для створення покриттів з підвищеними абразивною та хімічною стійкістю.



Рисунок 6.5 – Абразивостійке антиковзне покриття виготовлене на основі епоксидної матриці та наповнювача в вигляді базальтових мікросфер.



Рисунок 6.6 – Мікрофотографія абразивостійкого антиковзного покриття, на основі епоксидної матриці та базальтових мікросфер для нанесення на металеві та бетонні поверхні.

6.2 Допустимі щільності хаотичного наповнення мікросферами однакового діаметру сумішей придатних для виготовлення композиційних матеріалів методом лиття під тиском

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 сполучник-наповнювач. Дана проблема зазвичай зв'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 то значення щільності упаковки включень, яке допускає в'язку течію під час заповнення форми, відповідної конфігурації одержуваного композиту.

Визначення даного значення щільності наповнення є об'єктом уваги з боку численних фахівців, які працюють у різних областях вивчення композиційних матеріалів. Зокрема, є досить багато робіт, присвячених вивченню всіляких варіантів щільної контактної упаковки однакових куль у просторах різної розмірності. Однак, лише в небагатьох із них розглядаються проблеми взаємодії полів, породжуваних окремими частинками, у тому випадку, коли спостерігається перехід від далекого порядку розташування куль до ближнього [126-130]. Характерною рисою структур, які вивчені в згаданих роботах, є наявність жорсткого контактного каркасу, а також ближнього й дальнього порядків розташування куль

Ця робота присвячена дещо іншій задачі. Будуть досліджуватися властивості системи кульок, які абсолютно хаотичним чином розподілені в просторі так, що відсутній як дальній, так і ближній порядок у їхньому розташуванні, а також може бути відсутнім і контактна взаємодія між ними [214, 215].

Інтерес до даної задачі виник під час дослідження властивостей композиційних матеріалів, отриманих на основі в'язких полімерних матриць, наповнених, наприклад, скляними або базальтовими мікросферами однакового діаметра. Зокрема, вивчалися граничні значення коефіцієнтів наповнення та їхній вплив на в'язкість перспективних сумішей, придатних для застосування при формуванні високоякісних композиційних виробів методом лиття під тиском. Відомо, що для цих потреб необхідно приготування сумішей рівномірно наповнених мікросферами, що володіють достатньо низькою в'язкістю.

Для визначеності будемо розглядати задачу в тривимірному просторі. У цьому випадку моделювання процесу заповнення простору сферами найбільш зручно проводити в декартових координатах, на прикладі куба з ребром довжини a .

Будемо вважати, що в нас є куб із жорсткими непроникними стінками, у який ми випадковим чином будемо розмішувати тверді мікросфери діаметром $d \ll a$. Одиницю виміру довжини виберемо так, щоб

$$a = 1 + d. \quad (6.1)$$

Унаслідок того, що мікросфери і стінки куба є жорсткими і взаємно непроникаючими, центри мікросфер не можуть перебувати на відстані меншій радіуса сфери від стінки куба. Це означає, що геометричним місцем можливого розташування центрів мікросфер буде, вкладений у початковий, уявний куб з одиничною довжиною ребра. Водночас центри кубів повинні збігатися, а відповідні грані бути паралельними.

Декартову систему координат виберемо так, щоб одна з вершин цього уявного куба збіглася з початком координат, а три ребра куба розташовувалися на одиничних відрізках осей координат. У цьому випадку уявний одиничний куб буде повністю розташовуватися в першому октанті. Дослідження задачі проведемо за допомогою чисельного експерименту на основі методу статистичних випробувань, також званого методом Монте-Карло [187-190].

У цьому випадку координати центрів послідовності сфер, що розміщуються в кубі, можна отримувати за допомогою відповідного генератора

псевдовипадкових чисел, рівномірно розподілених в інтервалі від 0 до 1. Для наших цілей ми використовували варіант генератора $RANDOM(L)$, запропонований і вивчений у публікації [191]. У цьому генераторі відсутні кореляції між парами і трійками послідовно генерованих чисел. Це означає, що одержувані точки на площині і в просторі будуть рівномірно розподілені всередині відповідних одиничних квадратів та кубів.

За допомогою генератора псевдовипадкових чисел будемо розміщувати мікросфери всередині куба. У цьому випадку координати тестової частинки будуть задаватися формулою

$$x_{it} = RANDOM(L), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (6.2)$$

де n – розмірність простору, t – означає, що мова йде про пробну або тестову частинку.

Далі ми повинні перевірити, чи не перетинається об'єм пробної частинки з об'ємами мікросфер уже розміщених у кубі раніше. Для цього ми послідовно перевіряємо виконання нерівності

$$(x_{1k} - x_{1t})^2 + \dots + (x_{nk} - x_{nt})^2 \geq d^2, \quad (6.3)$$

де x_k радіус-вектор, що з'єднує початок системи координат із центром k -мікросфери, уже розміщеної всередині куба. У разі якщо всі відстані між центрами пробної частинки і вже розміщених у кубі частинок задовольняють (6.3), то координати пробної частинки додаються в масив координат успішно розміщених частинок. У разі, якщо нерівність (6.3) порушується, процес перевірки припиняється і відбувається генерація координат наступної пробної частинки. У програмі також задається критерій завершення процесу обчислень. Він полягає в тому, що машинний експеримент закінчується в разі, якщо відбувається понад M безуспішних генерацій координат пробної частинки поспіль. У нашій роботі ми вважали, що $M \approx 5 \cdot 10^6$.

Машинний експеримент показав, що при заданому діаметрі мікросфер існує граничне значення $N(d)$ числа частинок, які можуть бути розміщені всередині куба за допомогою описаної процедури. При цьому функція $N(d)$ у разі зменшення діаметра частинок зростає за законом

$$\lim_{d \rightarrow 0} N(d) \sim \frac{const}{d^n}. \quad (6.4)$$

Об'єм однієї мікросфери $v_n(d)$ визначається формулою [126]

$$v_n(d) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)} \left(\frac{d}{2}\right)^n, \quad (6.5)$$

де Γ — гамма функція Ейлера. Граничну щільність хаотичного наповнення куба Φ_n визначимо співвідношенням

$$\Phi_n = \lim_{d \rightarrow 0} \frac{N(d)v_n(d)}{(1+d)^n}. \quad (6.6)$$

У результаті обчислень встановлено, що при зменшенні діаметра мікросфер максимальна щільність хаотичного наповнення куба досить швидко прямує до свого граничного значення Φ_n , яке залежить лише від розмірності простору n . В якості прикладу наведемо таблицю 6.2 з результатами розрахунку Φ_3 для ряду різних значень діаметра мікросфер.

Таблиця 6.2 – Результати розрахунків Φ_3 для ряду різних значень діаметрів сфер.

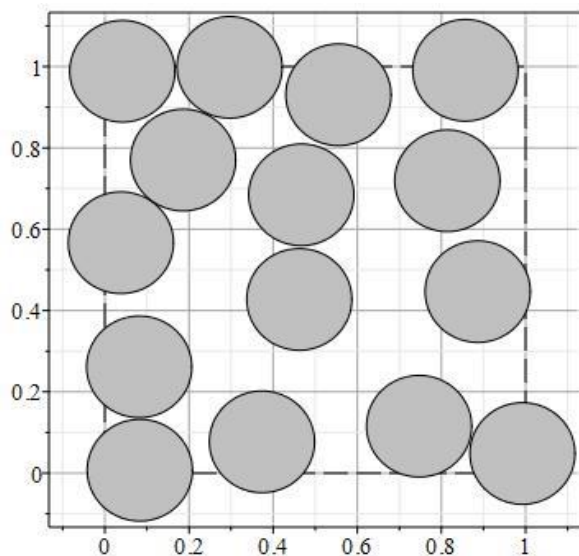
d	0.028	0.024	0.02	0.018	0.016
$N(d)$	33614	52713	90445	124149	175576
Φ_3	0.35564	0.35535	0.3570037	0.3593486	0.3590399

У таблиці 6.3 наведені результати розрахунків Φ_n для просторів із розмірністю від 1 до 4. Варто зазначити, що при збільшенні розмірності простору і зменшенні діаметра мікросфер витрати машинного часу істотно зростають.

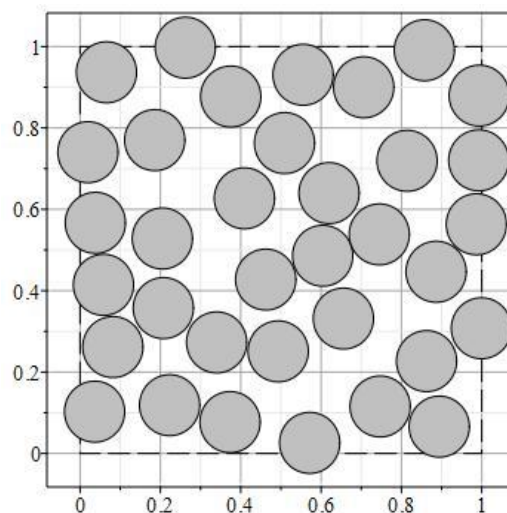
Таблиця 6.3 – Результати розрахунків граничної щільності хаотичного наповнення мікросферами простору розмірності 1-4.

n	1	2	3	4
Φ_n	0.7498	0.5389	0.3590	0.2104
d	0.00001	0.002	0.016	0.06
$N(d)$	74985	172185	175576	66452

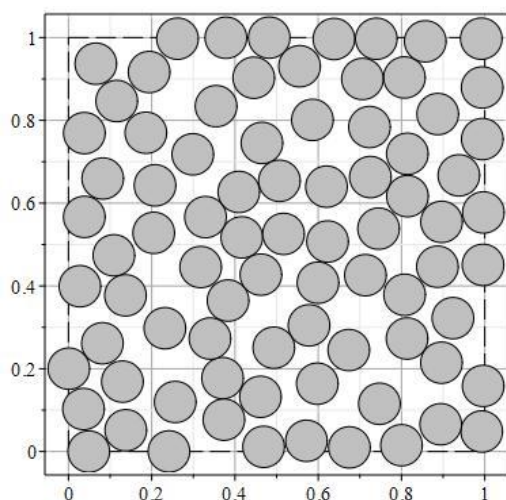
На рисунках 6.7 та 6.8 представлені графічні ілюстрації тих геометричних конфігурацій, які виникають у результаті комп'ютерного моделювання у двох- та тривимірних просторах.



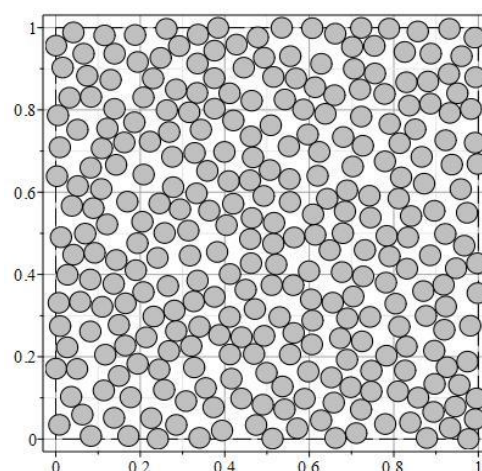
A: $d=0.25$, $N(d)=15$, $\Phi=0.471$.



B: $d=0.15$, $N(d)=35$, $\Phi=0.468$.



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



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

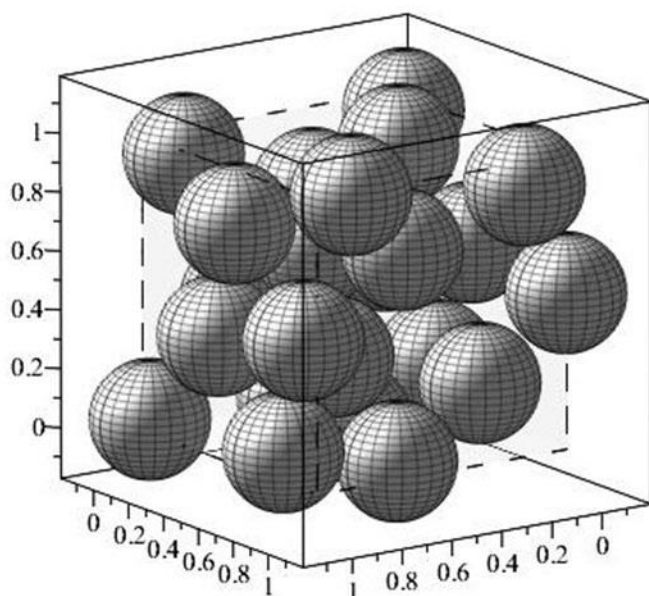
Рисунок 6.7 – Максимальне хаотичне наповнення квадратів дисками різних діаметрів ($M = 5 \cdot 10^6$)

Для тривимірного простору ми також провели обчислення середніх значень бінарної кореляційної функції $g(r)$ для концентричних сферичних

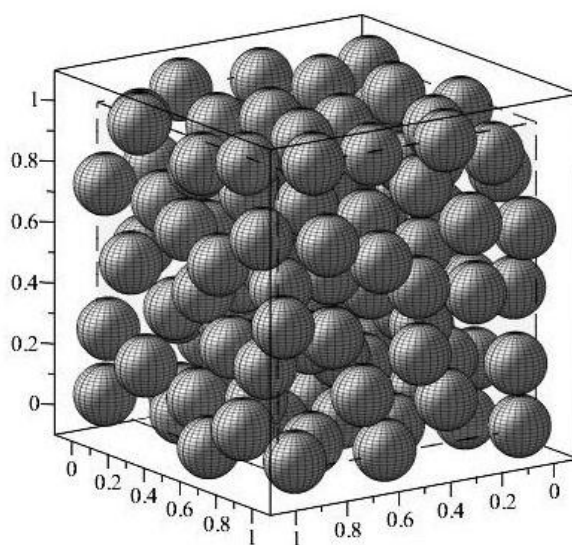
областей $kd < r < (k + 1)d$ ($k = 0, 1, 2, 3, \dots$), розташованих навколо виділеної частинки, що знаходиться поблизу центру куба. Цю функцію ми визначим за допомогою співвідношення

$$g(kd) = \frac{N_{k+1} - N_k}{V_{k+1} - V_k} \cdot \frac{(1+d)^n}{N(d)}, \quad (6.7)$$

де N_k — кількість мікросфер, що розмістилися всередині сфери радіуса kd навколо центральної частинки, а V_k — об'єм відповідної сфери. Результати розрахунку $g(kd)$ в дев'яти перших координаційних шарах при $d=0.018$ представлені в таблиці 6.4.



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



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

Рисунок 6.8 – Максимальне хаотичне наповнення кубів мікросферами різних діаметрів ($M = 5 \cdot 10^6$)



Рисунок 6.9 – Зріз тестового циліндра виготовленого на основі епоксидної смоли та наповненої базальтовими мікросферами ($\Phi=0.42$).



Рисунок 6.10 – Тестовий диск виготовлений шляхом спікання алюмінієвого порошку та базальтових мікросфер.

Таблиця 6.4 – Кількість мікросфер та середні значення кореляційної функції в координаційній сферичній області в залежності від відстані до виділеної частинки.

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$g(kd)$	1.293	1.008	1.016	1.010	1.025	1.006	0.987	1.006	1.030
$N_{k+1} - N_k$	26	55	108	177	268	367	479	627	802

Як видно з таблиці 6.4, хаотично розподілена система твердих сфер, отримана в результаті моделювання, дійсно демонструє відсутність яскраво виражених осциляцій парної кореляційної функції при малих значеннях k . Такі осциляції характерні для більш щільних упаковок, які притаманні зокрема для систем, що перебувають у рідкому або твердому стані [192-193]. Безумовно, аналогії з рідким станом для системи мікросфер, що є цілком у сухому або «розчиненому» стані є не цілком коректними, оскільки в таких системах відсутній взаємне притягання між мікросферами. Наявність притягання між частинками необхідно для виникнення фазового переходу типу рідина-газ та існування границі розділу фаз. Однак у роботах [194-200], при вивченні системи сфер, зволжених рідиною, що змочує поверхню мікросфер, показано, що завдяки капілярним силам може виникнути ефективне притягання між мікросферами. У цьому випадку система демонструє фазові переходи, що мають безпосередні аналогії з переходами рідина - газ та рідина - тверде тіло. В описаній же нами системі присутні лише позиційні просторові кореляції в розташуванні частинок, зумовлені наявністю жорсткої серцевини. Тому з певними застереженнями можна стверджувати, що вивченні в роботі хаотично розподілені системи сфер мають структуру, аналогічну газовій фазі.

У даний час існує велика бібліографія праць, присвячених вивченню в'язкості суспензій, утворених однаковими сферичними частинками, в залежності від об'ємної концентрації мікросфер Φ . У випадку $\Phi \ll 1$ задача

вирішена у відомих роботах [201] і цей результат увійшов у класичні підручники [202]:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \Phi \right), \quad (6.8)$$

де η – ефективна в'язкість суспензії, а η_0 – в'язкість основної рідини. При виведенні (6.8) передбачається, що концентрація мікросфер настільки мала, що взаємодією між ними можна знехтувати.

Роботи [203, 204] містять огляд численних публікацій, присвячених експериментальному й теоретичному вивченню залежності η від Φ . Обговорюються результати робіт із розкладу $\eta(\Phi)$ за більш високими степенями Φ , яке іноді називають псевдовіріальним розкладом:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \sum_{i=1}^{\infty} k_i \Phi^i \right), \quad (6.9)$$

де k_i псевдовіріальні коефіцієнти. Також у цих роботах міститься опис різних узагальнень формули (6.8), які не мають вигляд степеневого ряду, але при малих Φ можуть переходити у формулу Ейнштейна. Також вважаємо корисним звернути увагу на роботу [205, 206], у якій запропоновано емпіричний вираз для опису поведінки нелінійно-в'язкої нестисливої рідини, що містить жорсткі частинки.

Як впливає з експериментальних даних, наведених в [203], в області $0.3 < \Phi < 0.4$ залежність η від Φ набуває більш різку форму. Очевидно, це пов'язано зі зміною характеру колективної поведінки підсистеми твердих сфер. У результаті виникає необхідність послідовного врахування кореляційної взаємодії між сферами. Добре перемішані системи зі ступенем наповнення мікросферами $\Phi < \Phi_3$ будуть володіти внутрішньою структурою, аналогічною газовій фазі, і демонструвати мінімальну в'язкість, зумовлену підсистемою мікросфер. Також в'язкість буде не дуже чутлива до коливань концентрації мікросфер. У разі збільшення ступеня наповнення вище $\Phi_3 = 0.359$ в системі з'являться характерні для рідини просторові осциляції кореляційної функції розподілу мікросфер при малих значеннях r . За такої умови внесок у в'язкість системи, зумовлений

підсистемою мікросфер, повинен помітно зрости. Використання таких сумішей при формуванні композиційних виробів методом лиття під тиском стане складним. Також істотно збільшиться вплив зміни концентрації мікросфер на в'язкість суміші. Нарешті, збільшення ступеня наповнення до значень близьких до насипної щільності і вище призведе до створення всередині системи жорсткого каркаса з мікросфер. У роботах [206-208] показано, що поява жорсткого каркаса призведе до розходження в'язкості. Це зробить такі суміші повністю непридатними для формування композиційних виробів методом лиття під тиском.

Реальні мікронаповнювачі можуть мати істотні варіації розмірів і форми частинок. Якщо відома функція розподілу частинок за розмірами і формою, то запропонований варіант методу Монте-Карло допускає досить просте узагальнення, що дозволяє знаходити щільність максимального хаотичного заповнення простору. У випадку якщо частинки мають форму еліпсоїдів обертання, ступінь заповнення простору буде залежати лише від відношення між утворюючими осями еліпса. Для цього випадку формула (6.8) допускає відоме узагальнення [202]

$$\eta = \eta_0(1 + A\Phi), \quad (6.10)$$

де A – константа, яка також залежить лише від відношення між утворюючими осями еліпса. Результати розрахунку A для деяких значень відношення між утворюючими осями еліпса, наведені у [202]. Вивчення хаотичної упаковки суміші мікросфер різного діаметру, суміші мікросфер і волокон, а також еліпсоїдів обертання буде виконано в майбутніх роботах. Ми вважаємо, що результати моделювання хаотичного розподілу мікронаповнювачів можуть виявитися корисними під час вивчення пружної поведінки композиційного матеріалу, наприклад, у рамках нелінійної моделі, розвиненою в [209].

Слід зазначити, що оскільки ступінь хаотичного заповнення простору є універсальною величиною, що залежить лише від розмірності простору, але не залежить від діаметру сфер, то результати наведені в таблиці 6.3 будуть лишатися справедливими і для систем, наповнених наносферами, зокрема, у

випадку різного роду колоїдних розчинів. Безумовно, і в цьому випадку виникають питання правомірності використання формули Ейнштейна або її модифікацій при відносно високих степенях наповнення сферами.

Зазначимо, що низка питань випадкової упаковки об'єктів у просторі розглядалась у математичних роботах [210, 211]. Зокрема, у роботі [211] отримано точний розв'язок задачі для одновимірного простору:

$$\Phi_1 = \int_0^\infty \exp\left\{-2 \int_0^t \frac{1-e^u}{u} du\right\} dt = 0.74759. \quad (6.11)$$

Зазначимо, що результат, отриманий нами для одновимірної задачі, досить добре узгоджується з наведеним вище точним значенням.

Висновки

Базальтові мікросфери демонструють значні системні переваги перед аналогічними виробами з а- та е-скла за широкою сукупністю механічних параметрів, абразивною та хімічною стійкістю, температурному інтервалу використання, опору тепловому удару, діелектричним властивостям та інше. На базі методу перегрітих розплавів розроблена технологічна лінія для великотоннажного одностадійного виготовлення аморфних та мікрокристалічних мікросфер з однокомпонентної сировини – щебню порід андезито-базальтової групи.

Встановлено, що щільність хаотичного розподілу однакових сфер у просторі має максимальне граничне значення, яке залежить лише від розмірності простору, але абсолютно не залежить від радіуса сфер. Виконана графічна візуалізація 2-d і 3-d випадкових упаковок максимальної щільності, згенерованих із застосуванням методу Монте-Карло.

На основі фізичної аналогії між хаотичною упаковкою й 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 порошоків 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Leth-Miller R., Jensen A. D., Glarborg P., Jensen L. M., Hansen P. B., Jørgensen S. B. Investigation of a Mineral Melting Cupola Furnace. Part I. Experimental Work, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(26), P. 6872-6879, <https://doi.org/10.1021/ie020449w> .
2. Leth-Miller R., Jensen A. D., Glarborg P., Jensen L. M., Hansen P. B., Jørgensen S. B. Investigation of a Mineral Melting Cupola Furnace. Part II. Mathematical Modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(26), P. 6880-6892, <https://doi.org/10.1021/ie030770u> .
3. Leth-Miller R., Jensen A. D., Glarborg P., Jensen L. M., Hansen P. B., Jørgensen S. B. Application of a Mathematical Model of a Mineral Melting Cupola, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(26), P. 6893-6897, <https://doi.org/10.1021/ie020450v> .
4. Hafner, R. *Cupola Handbook*, 5th ed.; American Foundrymen's Society: Des Plaines, IL, 1984. 690 p.
5. Тобольский Г.Ф. Минеральная вата и изделия из нее (Теория и технология производства). Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1968. 235 с.
6. Горяйнов К.Э., Горяйнова С.К., Технология теплоизоляционных материалов и изделий. Москва: Стройиздат, 1982. 376 с.
7. Горяйнов К.Э., Дубенецкий К.Н., Васильков С.Г., Попов Л.Н. Технология минеральных теплоизоляционных материалов и легких бетонов. Изд. 2-е, перераб. и доп., Москва: Стройиздат, 1976. 536 с.
8. Горяйнов К.Э. Минеральная вата и изделия из нее. Технология изготовления и применение. Москва: Издательство министерства строительства предприятий машиностроения, 1950. 179 с.
9. Вельсовский В.Н., Еремин И.А., Кальянов Н.Н., Мишке А.В., Родов Э.С., Серебрянская Б.И. Минераловатные утеплители / под ред. И.А. Гервидса.

- Москва: Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1963. 199 с.
10. Сухарев М.Ф. Производство теплоизоляционных материалов и изделий. Москва: Высшая школа, 1969. 304 с.
 11. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. Москва: Высшая школа, 1989. 384 с.
 12. Горлов Ю.П., Меркин А.П., Устенко А.А. Технология теплоизоляционных материалов. Москва: Стройиздат, 1980. 401 с.
 13. Казяев М.Д., Гушин С.Н., Лошкарев Н.Б., Мадисон В.В., Зырянов И.А. Улучшение тепловой работы коксо-газовой вагранки для плавления базальтовых пород. *Металлургическая теплотехника. Сборник научных трудов*. Днепропетровск: Новая идеология, 2008. Вып. 1 (18). С. 168–176.
 14. Феннер Б., Ульрих М. Газовая вагранка – новая разработка для производства минеральной ваты. *Базальтовые технологии*. Вып. 5. 2017. С. 27–31.
 15. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. Москва: Теплоэнергетик, 2002. 416 с.
 16. Джигирис Д.Д., Полевой П.П., Полевой Р.П. Ванная печь для плавления основных горных пород. *Строительные материалы*. 1974. № 9. с. 8–9.
 17. Джигирис Д.Д., Полевой Р.П., Полевой П.П. Служба огнеупоров ванной печи для производства базальтового супертонкого волокна. *Стекло и керамика*. 1976. № 4. С. 8–10.
 18. Джигирис Д.Д., Полевой Р.П., Полевой П.П., Махова М.Ф. Тепловая изоляция печей базальтовыми волокнами. *Стекло и керамика*. 1974. № 10. С. 6–8.
 19. Джигирис Д.Д., Полевой Р.П., Полевой П.П. Выводка ванной печи на природном газ. *Строительные материалы и конструкции*. 1975. № 6. С. 28–29.

20. Способ получения расплавов минеральных силикатных масс: Авторское свидетельство СССР: МПК С03В 5/16. № 582213; заявл. 26.03.74; опубл. 30.11.77, Бюл. № 44. 2 с.
21. Джигирис Д.Д., Волынский А.К., Козловский П.П. и др. Основы технологии получения базальтовых волокон и их свойства. *Базальтоволоконистые композиционные материалы и конструкции*. Киев: Наукова думка, 1980. С. 54–81.
22. Полевой Р.П. Интенсификация варки стекла для производства штапельного стеклянного волокна. *Стекло и керамика*. 1972. № 7.
23. Махова М.Ф., Джигирис Д.Д., Козловский П.П., Мищенко Е.С. Опыт получения высококачественной минеральной ваты на основе базальтов. *Промышленность полимерных, мягких кровельных и теплоизоляционных строительных материалов*. М.: ВНИИЭСМ, 1980. Сер. 6. Вып. 8. С. 21–24.
24. Дубровский В.А., Рычко В.А. и др. Базальтовые расплавы для формования штапельного волокна. *Стекло и керамика*. 1968. № 12, С. 18–20.
25. Свенчанский А.Д. Электрические промышленные печи: Дуговые печи и установки специального нагрева: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. Москва: Энергоиздат, 1981. 296 с.
26. Гусовский В.Л., Ладыгичев М.Г., Усачев А.Б. Современные нагревательные и термические печи (конструкции и технические характеристики): справочник / под ред. А. Б. Усачева. Москва: Теплотехник, 2007. 656 с.
27. Петров Ю.Б., Ратников Д.Г. Холодные тигли. Москва: Металлургия, 1972. 112 с.
28. Петров Ю.Б. Индукционная плавка окислов. Ленинград: Энергоатомиздат, 1983. 104 с.
29. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. Москва: Наука, 2004. 369 с.

30. Вайцберг А.М. Индукционные плавильные печи. Москва: Энергия, 1967. С. 154–217.
31. Лесков С.П. Мини-заводы для производства базальтового волокна. *Строительные материалы*. 2001. № 4 (556). С. 25–26.
32. Лесков С.П. Повышение эффективности производства базальтового волокна. *Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья*: Доклады 3 Всерос. науч.-практ. конф. Москва, 2003. С. 37–38.
33. Татаринцева О.С., Толкачев Е.Г. Технология переработки горных пород с получением базальтовых супертонких волокон. Вопросы специального машиностроения. 1998. Сер. II, Вып. 6 (442). С. 145–147.
34. Татаринцева О.С., Потапов М.Г., Ворожцов Б.И., Литвинов А.В. Переработка нерудных горных пород в теплоизоляционные строительные и промышленные материалы. *Нетрадиционные технологии в строительстве* : Сб. докл. межд. Семинара. Томск, 1999. С. 148–150.
35. Способ получения силикатного расплава и устройство для его осуществления: пат. 2157795 РФ: С 03 В 5/02, 37/06. № 2157795; заявл. 14.04.1999; опубл. 20.10.2000. 9 с.
36. Volokitin O.G., Shekhovcov V.V., Maslov E.A. Plasma treatment technology for silicate melt used in mineral fiber production. *Advanced materials research*. 2014. Vol. 880. P. 233–236.
37. Волокитин О. Г. Физико-химические закономерности получения силикатных расплавов в низкотемпературной плазме и материалов на их основе : дис. на соискание ученой степени д-ра тех. наук : 05.17.11 / ТГАСУ. Томск, 2015. 282 с.
38. Газоэлектрическая печь для выработки волокна из горных пород, преимущественно базальта: пат. : 2014102794/03 РФ: МПК С03В 37/09. № 2 545 846 С1; заявл. 28.01.2014; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. 6 с.

39. Гутников С.И., Лазорьяк Б.И., Селезнев А.Н. Стекланные волокна. Москва: Издательство МГУ, 2010. 53 с.
40. Gutnikov S.I., Manylov M.S., Lipatov Y.V., Lazoryak B. I., Pokholok K.V. Effect of the reduction treatment on the basalt continuous fiber crystallization properties. *J. Non-Cryst. Solids*. 2013. Vol. 368. P. 45–50.
41. Манылов М.С., Гутников С.И., Лазорьяк Б.И. Влияние понижения содержания оксида железа в базальтовых стеклах на кристаллизационные свойства непрерывных волокон на их основе. Фазовые переходы, межфазные границы и наноматериалы. *Электронный журнал*, 2015. №3. С. 41–44.
42. Моисеев Е. А., Гутников С. И., Малахо А. П., Лазорьяк Б. И. Влияние оксидов железа на получение и свойства непрерывных стекланных волокон. *Неорганические материалы*. 2008. Т. 44. № 9. С. 1148–1152.
43. Татаринцева О.С., Ходакова Н.Н., Зимин Д.Е., Углова Т.К., Павлов В.Ф. Влияние оксидов железа на вязкость и смачивающую способность силикатных расплавов. *Ползуновский вестник*. Барнаул, 2007. № 3. С. 144–149.
44. Ходакова Н.Н., Зимин Д.Е., Татаринцева О.С. Исследование возможности получения непрерывных волокон из синтетических базальтовых стекол. *Ползуновский вестник*. Барнаул, 2010. Т. 1. № 4. С. 251–255.
45. *Fiberglass and Glass Technology. Energy-Friendly Compositions and Applications* / Editors: Wallenberger F. T., Bingham P. A. Springer. 2009. 474 p.
46. Gardziella A., Pilato L.A., Knop A. *Phenolic Resins. Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*, 2nd completely revised edition, Berlin, Heidelberg, NY: Springer- Verlag, 2000. 560 p.
47. *Phenolic Resins: A Century of Progress* / Ed. Pilato L. Berlin, Heidelberg, NY: Springer Science & Business Media. 2010. 545 p.
48. Огородников С.К. Формальдегид. Ленинград: Химия, 1984. 280 с.

49. Cohen N1, Modai D, Khahil A, Golik A. Acute resin phenol-formaldehyde intoxication. A life threatening occupational hazard. *Human Toxicology*. 1989, Vol. 8(3), P. 247–250.
50. Трефилов В.И., Махова М.Ф., Джигирис Д.Д., Сергеев В.П., Мищенко Е.С. и др. Минерально-сырьевая база горных пород Украины для производства волокон. Москва: ВНИИЭСМ, 1992. 90 с.
51. Махова М.Ф., Мищенко Е.С., Волынский А.К., Джигирис Д.Д. Горные породы Украинской ССР сырье для производства волокон. *Базальто-волоконистые композиционные материалы и конструкции*. Киев: Наукова думка, 1980. С. 43–53.
52. Махова М.Ф., Горбачев Г.Ф. и др. Некоторые особенности горных пород и их расплавов, пригодных для получения волокон. В сб.: *Строительные материалы, изделия и санитарная технология*. 1982. вып. 5. 186 с.
53. Новицкий А.Г. Базальтовое сырьё. Технология выбора для производства волокон различного назначения. *Хімічна промисловість України*, 2003. № 2 С. 47–52
54. Новицкий А.Г., Ефремов М.В. Особенности технологического процесса получения базальтового непрерывного волокна. *Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья* : доклады X Всерос. науч.-практ. конф., (Белокуриха, 26–28 мая 2010 г.). Бийск, 2010. С.16–20.
55. Ходакова Н.Н., Татаринцева О.С. Оценка возможности применения горных пород в производстве базальтового непрерывного волокна. *Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья* : Сб. докл. VI Всерос. науч.-практ. конф. (Белокуриха, 31 мая-2 июн. 2006 г.). Москва: ЦЭИ «Химмаш». 2006. С. 162–170.
56. Татаринцева О.С., Зимин Д.Е. Особенности плавления горных пород и волокнообразования из расплавов. *Ползуновский вестник*. Барнаул, 2006. № 2. С.158–162.

57. Аблесимов Н.Е., Земцов А.Н. Релаксационные эффекты в неравновесных конденсированных системах. Базальты: от извержения до волокна. Москва: ИТиГ ДВО РАН, 2010. 400 с.
58. Базальтовая вата: история и современность: Сборник материалов / Науч. ред. сост. А.Н. Земцов. Пермь, 2003. 124 с.
59. Gramenitsky Ye N., Batanova A.M. The investigation of an interaction of a refractory material with a glass forming melt in the light of the diffusional zoning theory. *Experiment in Geo-Sciences*. 1996. Vol. 5. No 1. P. 44-45.
60. Граменицкий Е.Н., Батанова А.М. Закономерности взаимодействия огнеупоров и стеклообразующих расплавов в свете теории диффузионной зональности. *Стекло и керамика*. 1996. № 8. С. 9–13.
61. Граменицкий Е.Н., Батанова А.М. Модель взаимодействия огнеупора и стеклообразующего расплава : Доклады Акад. Наук. 1997. Т.356. № 6. С. 798–801.
62. Кутолин С.А., Кутолин В.А. Структурно-теплофизическая теория вязкости магматических расплавов. Новосибирск.: Изд-во ИГ СО АН СССР. 1988. 32 с. (Препринт. АКАДЕМИЯ НАУК СССР, сибирское отделение, институт геологии и геофизики; № 15).
63. Махова М.Ф., Сергеев В.П., Зайдлин Е.Б., Хан Б.Х. Взаимосвязь вязкости расплавов и состава горных пород при получении стеклянных волокон. *Стекло и керамика*. 1990. № 10. С. 19–21.
64. Татаринцева О.С. Прогнозирование вязкости расплавов по химическому составу горных пород. *Ползуновский вестник*. Барнаул, 2008. № 3. С. 200–223.
65. Andrade E.M. Theory of Viscosity of Liquids. *Phyl. Mag.* 1934. Vol. 17. P. 497–511.
66. Персигов Э.С. Вязкость магматических расплавов. Москва: Наука, 1984. 158 с.

67. Mysen B. Structure and Properties of Silicate Melts. Amsterdam: Elsevier. 1988. 368 p.
68. Анфилогов А.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. Москва: Наука. 2005. 357 с.
69. Giordano D., Russell J.K., Dingwell D.B. Viscosity of magmatic liquids: a model. *Earth and Planetary Science Letters*. 2008. Vol. 271. N2 1–4. P. 123–134.
70. Прусевич А.А., Кутолин В.А. Поверхностное натяжение магматических расплавов. *Геология и геофизика*. Новосибирск: Наука, 1986. С. 58-67.
71. Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щекина Т.Н., Плечов П.Ю. Экспериментальная и техническая петрология. Москва: Научный мир. 2000. 416 с.
72. Кутолин В.А. Проблемы петрохимии и петрологии базальтов. Новосибирск: «Наука», 1972. С. 208.
73. Кошелев В.Ю. Взаимодействие базальтовых расплавов с материалами на основе платины и углерода : дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук : 05.16.06. Москва, 2004. 179 с.
74. Новицкий А.Г. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы на основе волокон из горных пород типа базальтов. *Новые огнеупоры*. 2003. № 9. 73 с.
75. Новицкий А.Г., Ефремов М.В. Исследование механизма растекания расплава базальта по поверхности фильерных пластин из жаропрочных сплавов при производстве термостойкого волокна. *Новые огнеупоры*. Москва, 2007. С. 43–47.
76. Оснос С.П. «Basalt Fiber & Composite Materials Technology Development Co», Исследование процессов плавления базальтов при производстве непрерывных базальтовых волокон. URL: <http://www.basaltm.com/images/pdf/artical21.pdf> .
77. Оснос С.П. «Basalt Fiber & Composite Materials Technology Development Co», Исследование выработочных характеристик расплавов базальтов при

производстве непрерывных волокон. URL:
<http://www.basaltm.com/images/pdf/artical22.pdf> .

78. Лесков С.П., Татаринцева О.С. Высокочастотный нагрев в технологии получения базальтовых волокон. *Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья* : доклады X Всерос. науч.-практ. конф., (Белокуриха, 26–28 мая 2010 г.). Бийск, 2010. С. 10–13.
79. Tatarintseva O. S., Khodakova N. N. Effect of production conditions of basalt glasses on their physicochemical properties and drawing temperature range of continuous fibers. *Glass Physics and Chemistry*. 2012. Vol. 38. P. 89–95, <https://doi.org/10.1134/S1087659612010130> .
80. Ходакова Н.Н., Татаринцева О.С., Самойленко В.В. Влияние условий получения базальтовых стекол на их структуру и свойства. *Ползуновский вестник*. Барнаул, 2014. Т. 2. № 4. С. 148–153.
81. Гурьев В.В., Тихонов Р.Д., Бегляров Э.М., Тихонова В.Р. Волокнообразование силикатных расплавов в акустическом поле. *Стекло и керамика*. 2000. № 11. С. 12–15.
82. Татаринцева О.С., Ворожцов Б.И. Механизм преобразования расплава в волокно. *Ползуновский вестник*. Барнаул, 2006. № 2. С. 149–157.
83. Шиляев А.И., Ширококов К.П., Сентяков Б.А., Сентяков К.Б., Тимофеев Л.В. Оборудование для производства волокнистых материалов способом вертикального раздува. Ижевск: ИжГТУ, 2008. 248 с.
84. Китайгородский И.И. Технология стекла. Москва: Госстройиздат, 1969. 624 с.
85. Шелби Д. Структура, свойства и технология стекла. Москва: Мир, 2006. 288 с.
86. Шаеффер Н. А., Хойзнер К. Х. Технология стекла. Кишинев: «СТІ-Print», 1998. 280 с.

87. Ящишин Й.М. Технологія скла. Частина 1. Фізика і хімія скла. Львів: Бескид Біт, 2008. 204 с.
88. Ящишин Й.М., Жеплинський Т.Б., Дяківський С.И., Технологія скла. Частина 2. Основи технології скляної маси. Львів: Бескид Біт, 2004. 250 с.
89. Ящишин Й. М., Вахула Я. І., Жеплинський, Т. Б., Козій О. І. Технологія скла. Частина 3. Технологія скляних виробів. Львів: Растр-7, 2011. 415 с.
90. Morse S. A. Basalts and Phase Diagrams. An Introduction to the Quantitative Use of Phase Diagrams in Igneous Petrology. With 241 Figures. New York, Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 1980. 493 p.
91. Асланова М.С. Влияние различных факторов на механические свойства стеклянных волокон. *Стекло и керамика*. 1969. № 3, С. 12–15.
92. Асланова М.С., Колесов Ю.И., Хазанов В.Е., Ходаковский М.Д., Шейко В.Е. Стеклянные волокна. Москва: Химия, 1979. 256 с.
93. Ходаковский М.Д. Производство стеклянных волокон и тканей Москва: Химия. 1973. 302 с
94. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Москва: Мир, 1986. 556 с.
95. Черняк М.Г. Непрерывное стеклянное волокно. Основы технологии и свойства. Москва: Химия, 1965, 320 с.
96. Зак А.Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна. Москва: Ростехиздат, 1962. 224 с.
97. Школьников Я.А., Полик П.М., Кочаров З.П., Нигин Э.Р. Стеклянное штапельное волокно. Москва: Химия, 1969. 272 с.
98. Иваницкий С.Г., Штерн М.Б., Чувашов Ю.Н. Влияние скорости охлаждения базальтовых расплавов на прочность непрерывных волокон в процессе их формирования. *Міжвузівський збірник "Наукові нотатки"*. Луцьк, 2013. Вип. 41. Час. 1. С. 92–98.
99. Иваницкий С.Г., Штерн М.Б., Чувашов Ю.Н. Влияние кристаллизационных свойств базальтовых расплавов при формировании

- непрерывных волокон на их прочностные характеристики. *Міжвузівський збірник "Наукові нотатки"*. Луцьк, 2017. Вип. 58. С. 174–178.
100. Tatarintseva O.S., Khodakova N.N. Effect of production conditions of basalt glasses on their physicochemical properties and drawing temperature range of continuous fibers. *Glass physics and chemistry*. 2012. Vol. 38. № 1. P. 89–95.
 101. Gutnikov S.I., Lazoryak B.I. Effect of Nozzle Diameter on Basalt Continuous Fiber Properties, *Fibers*, 2019. Vol. 7(7). 65. <https://doi.org/10.3390/fib7070065>.
 102. Федоткин И. М., Добровольская Э.М., Матусевич А.С., Прохоровский А.С. Влияние технологических параметров на диаметр и качество базальтового волокна. *Химическое машиностроение*. 1987. № 46. С. 33–39.
 103. 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 доступа: <https://patents.google.com/patent/US9771294B1/en>).
 104. СНиП 2.04.14-88. Тепловая изоляция оборудования и теплопроводов. [Дата введения 1990-01-01]. Госстрой СССР. Москва: ЦИТП Госстроя СССР, 1989. 32 с.
 105. Cengel Y.A. Heat Transfer: A Practical Approach : 2nd Edition. New York : McGraw-Hill, 2002. 873 p.
 106. Lienhard J. H. IV, Lienhard J. H. V. A Heat Transfer Textbook : Third Edition. Cambridge, MA: Phlogiston Press, 2003. 762 p.
 107. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи, Москва: Энергия, 1977. 344 с.
 108. Тихонов А.Н. Самарский А.А. Уравнения математической физики : изд. пятое, стереотипное. Москва : Наука, 1977. 736 с.
 109. Махова М.Ф, Медалович Н.П. Теплопроводность базальтовых волокон. *Строительные материалы и конструкции*. 1977. № 4. С. 40–41.

110. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф., Сергеев В.П. Базальтоволокнистые материалы, Промышленность строительных материалов, серия 6, *Промышленность полимерных мягких кровельных и теплоизоляционных строительных материалов*, Москва: ВНИИЭСМ, Вып. 6, 72 с.
111. ДСТУ Б В.2.7-98-2000 (ГОСТ 21880-94). Будівельні матеріали. Мати прошивні із мінеральної вати теплоізоляційні. Технічні умови. [Чинний від 2000-07-01]. Вид. офіц. Київ : Держбуд України, 2000. 23 с.
112. СНиП 41-03-2003. Тепловая изоляция оборудования и трубопроводов. [Дата введения 2003-11-01]. Москва : ФГУП ЦПП, 2004. 64 с.
113. СП 61.13330.2012. Тепловая изоляция оборудования и трубопроводов. Актуализированная редакция СНиП 41-03-2003. [Дата введения 2013-01-01]. Москва: ГП ЦПП, 2012. 56 с.
114. РД ЭО 0586-2004. Нормы проектирования тепловой изоляции оборудования и трубопроводов атомных станций. [Дата введения 2005-03-01]. Москва, 2005. 58 с.
115. Caloric GmbH, ТУ-№ S 810. Технические условия на производство. Изоляция, подготовлено Anlagenbau GmbH, 2009. 30 с.
116. Hugo Petersen, С. А. С.®, Спецификация изоляции, Технический документ, Крымский ТИТАН, 2008. 42 с.
117. 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 доступа: http://nbuv.gov.ua/UJRN/buvu_2010_52_17).
118. 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.

119. 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.
120. Архипов А.А., Власов В.В., Головченко Н.В., Дарченко О.С. Бесшовная изоляция из супертонкого базальтового волокна. *Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья* : доклады X Всерос. науч.-практ. конф., (Белокуриха, 26–28 мая 2010 г.). Бийск, 2010. С. 39–42.
121. 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.
122. ТКП 45-2.04-43-2006 "Строительная теплотехника. Строительные нормы проектирования". [Дата введения 2006-12-29]. Минск : Минстройархитектуры Республики Беларусь, 2006. 36 с.
123. Слоэн Н. Дж. А. Упаковка шаров. В мире науки. 1984. № 3. С. 72–82.
124. Теплоізоляційна суміш: пат. 69989 Україна МПК E04C2/10, E04G15/00. № 201112475; заявл. 24.10.2011; опубл. 25.05.2012, Бюл. №10. 4 с.
125. Теплоізоляційна суміш: пат. 69990 Україна: МПК E04C2/10, E04G15/00. № 201112476; заявл. 24.10.2011; опубл. 25.05.2012, Бюл. №10. 4 с.
126. Conway J.H., Sloane N.J.A. Sphere packings, lattices and groups. Springer–Verlag. 1998. 3rd ed. 703 p.
127. Torquato S., Truskett T.M., Debenedetti P.G. Is random close packing of spheres well defined? *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84, No. 10. P. 2064–2067.

128. Marcotte E., Torquato S. Efficient linear programming algorithm to generate the densest lattice sphere packings. *Phys. Rev. E*. 2013. Vol. 87, No. 6. P. 063303.
129. Kallus Y., Elser V., Gravel S. Method for dense packing discovery. *Phys. Rev. E*. 2010. Vol. 82, No. 5. P. 056707.
130. Kallus Y. Statistical mechanics of the lattice sphere packing problem. *Phys. Rev. E*. 2013. Vol. 87, No. 6–1. P. 063307.
131. Татаринцева О.С. Зимин Д.Е., Ходакова Н.Н. Исследование влияния агрессивных сред на прочностные характеристики волокон в зависимости от их химического состава. *Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии* : Сб. докл. III Всерос. конф. молодых ученых. Томск: Изд. Института оптики и атмосферы СО РАН, 2006. С. 345–348.
132. Пащенко А.А., Сербин В.П., Паславская А.П. Армирование вяжущих веществ минеральными волокнами. Москва: Стройиздат, 1988. 197 с.
133. Рабинович Ф.Н., Зуева В.Н., Макеева Л.В. Стойкость базальтовых волокон в среде гидратирующих цементов. *Стекло и керамика*. 2011. № 12. С. 12–14.
134. Гаршев А.В., Кнотько А.В., Пулькин М.Н., Земцов А.Н., Граменицкий Е.Н., Иванов В.К., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Окислительная коррозия базальтового волокна. *Коррозия: материалы, защита*. 2005. № 7. С. 33–39.
135. Мальков Л.Б., Генис А.В. и др., Применение волокнистых материалов в дорожном строительстве и для других целей. Обзорная информация. НИИТЭХИМ, 1983. 47 с.
136. Lopresto V., Leone C., De Iorio I. Mechanical characterization of basalt fiber reinforced plastic. *Compos. Part B–Eng*. 2011. Vol. 42. № 4. P. 717–723.
137. Liu Q., Shaw M.T., Parnas R.S., McDonnell A.M. Investigation of basalt fiber composite mechanical properties for applications in transportation. *Polym. Compos*. 2006. Vol. 27. № 1. P. 41–48.

138. Wei B., Cao H., Song S. Degradation of basalt fibre and glass fibre/epoxy resin composites in seawater. *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53. № 1. P. 426–431.
139. Зимин Д.Е., Татаринцева О.С. Изменение прочности силикатных волокон в процессе изготовления композиционных материалов. *Ползуновский вестник*. Барнаул, 2008. № 3. С. 217–219.
140. Чувашов Ю.М., Дідук І.І., Ященко 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, (Ялта, 2011 г.). Киев: УИЦ «НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИЯ», 2011.
141. Deák T., Czigány T. Chemical composition and mechanical properties of basalt and glass fibers: a comparison. *Text. Res. J.* 2009. Vol. 79. № 7. P. 645–651.
142. Лесков С.П., Татаринцева О.С. Высокочастотный нагрев в технологии получения базальтовых волокон. *Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья* : доклады X Всерос. науч.-практ. конф., (Белокуриха, 26–28 мая 2010 г.). Бийск, 2010. С. 10–13.
143. Lipatov Ya. V., Gutnikov S. I., Manylov M. S., Lazoryak B. I. Effect of ZrO₂ on the alkali resistance and mechanical properties of basalt fibers. *Inorganic Materials*. 2012. Vol. 48. № 7. P. 751–756.
144. Кнотько А.В., Пустовгар Е.А., Гаршев А.В., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Защитный эффект диффузионного слоя, образующегося на поверхности базальтового стекловолокна при окислении. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47. № 5. С. 545–549.
145. Батанова А.М., Путляев В.И., Граменицкий Е.Н., Земцов А.Н., Щекина Т.И., Котельников А.Р. Состав и физико-химические свойства стекловидных волокон на основе базальта. *Стекло мира*. 2010. № 2. С. 25–27.

146. 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.
147. 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.
148. Functional fillers for plastics. / Ed. Marino Xanthos. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, 2006. 451 p.
149. Handbook of composites. / Ed. George Lubin, Van Nostrand Reinhold. New York, 1982. 786 p.
150. Способ получения тонкодисперсных чешуйчатых частиц: пат. 1831856 СССР: МКИ 6 С03В37/02, В22F9/02 (СССР). №5034085/02; заявл. 24.03.92; опубл. 27.03.95, Бюл. № 9. 3 с.
151. Способ изготовления чешуйчатого материала из минерального расплава и установка для его осуществления: пат. 2270811 РФ: МКИ 7 С03В37/06. № 2003136779/03; заявл. 22.12.2003; опубл. 27.02.2006, Бюл. № 6. 13 с.
152. Махова М.Ф., Марченко А.В. Способ измерения критического радиуса изгиба волокон. *Промышленность полимерных, мягких кровельных и теплоизоляционных строительных материалов*. Москва: ВНИИЭСМ, 1976. Вып. 2. С. 15-16.
153. Rayson H. W., McGrath G. C., Collyer A. A. Fibres, Whiskers and Flakes for Composite Applications. In. Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics / Eds. Clegg D. W., Collyer A. A. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1986. P. 29-64.
154. Технічні умови ТУУ В.2.7. 88 023.025-96. Полотна з мікро-, ультра-, супертонких і скломікрокристалічних скляних штапельних волокон з гірських порід. [На заміну РСТ УССР 1970-86; Чинний від 1996-07-17]. Вид. офіц. Київ : Державний комітет України, 1996. 26 с.

155. Тарнопольский Ю.М., Жигун И.Г., Поляков В.А. Пространственно-армированные композиционные материалы : справочник. Москва: Машиностроение, 1987. 224 с.
156. Hull D., Clyne T.W. An introduction to composite materials. Second Edition, Cambridge University Press, NY, 1996. 326 p.
157. Васильев В.В., Протасов В.Д., Болотин В.В. и др. Композиционные материалы : Справочник / под общей редакцией В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. Москва: Машиностроение, 1990. 512 с.
158. Божко В. И., Дидук И. И., Горбачова Л. О., Кузьменко Е. С., Яценко 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.
159. Рабинович Ф. Н. Дисперсноармированные бетоны. Москва: Стройиздат, 1989. 176 с.
160. Материалы, армированные волокном : Пер. с англ. Л.И. Сычевой, А.В. Воловика. Москва: Стройиздат, 1982. 180 с.
161. Композиционные материалы : Справочник / Под общ. ред. Д.Л. Карпинос. Киев: Наукова думка, 1985. 588 с.
162. Ханзек К.-Д. Утилизация минеральной ваты – продуманное средство, сочетающее увеличение прибыли и охрану окружающей среды. *Базальтовые технологии*, 2017. Вып. 5. С. 37–41.
163. Пащенко А.А., Сербин В.П. Армирование цементного камня. УкрНИИНТИ, Киев, 1977.
164. Глуховський В.В., Свідерський В.А., Яценко О.М. та ін. Композиційні матеріали на основі волокон з гірських порід та неорганічних в'язучих. Київ, 2006.
165. Будник А. Ф., Будник О. А., Бурмістр М. В. Вплив та місце технологічних процесів підготовки наповнювачів і композиції у технології виробництва

- композитів на основі фторопласту-4. *Вісник СумДУ. Технічні науки*. Суми, 2007. № 1. С. 64–71.
166. Машков Ю. К., Овчар З. Н., Суриков В. И., Калистратов Л. Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. Москва: Машиностроение, 2005. 240 с.
167. Воропаев В. В., Кравченко В. И., Юлдашева Г. Б. и др. Методологические аспекты машиностроительных фторкомпозитов. *Композиционные материалы в промышленности : материалы Тридцать второй ежегодной междунар. конф. (Ялта, 4-8 июня 2012 г.)*. Киев: УИЦ «НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИЯ», 2012. С. 51–57.
168. Okhlopkova A. A., Petrova P. N., Gogoleva O. V. Working out polymeric nanocomposites the tribotechnical appointments for the oil and gas equipment. *Oil and Gas Business*. Electronic scientific journal. 2009. P. 1–8.
169. Головина Е. А. Замена традиционного материала кузова автомобиля на композиционный материал. URL: <http://edu.secna.ru/media/f/newmaterial.pdf>.
170. Давыдова И. Ф., Кавун Н. С., Швецов Е. П. Базальтопластики для работ при повышенных температурах. *Все материалы*. Энциклопедический справочник, ВИАМ. 2012. № 6. С. 31–38.
171. Арзамасцев С. В., Павлов В. В., Артеменко С. Е. Ударостойкий базальтопластик на основе термопластичной полиамидной матрицы. *Вестник Саратовского государственного технического университета*. Саратов, 2011. № 2 (53). Вып. 1. С. 59–62.
172. Кадыкова Ю. А., Артеменко С. Е., Плугин Д. А. Базальтопластики на основе полиэтилена и базальтовой ваты. *Строительство: материалы, конструкции, технологии : I Всерос. науч.- техн. конф.* Братск, 2009. С. 93–97.

173. Охлопкова А. А., Васильев С. В., Гоголева О. В. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и базальтового волокна. *Нефтегазовое дело*. 2011. № 6. С. 404–410.
174. Петрова П. Н., Соколова М. Д., Заровняев Б. Н. и др. Перспективность использования базальтопластиков для горной промышленности. URL: http://www.giabonline.ru/files/Data/2014/09/67_Petrova.pdf.
175. ISO 13000-2:2005. Plastics – Polytetrafluoroethylene (PTFE) semi-finished products. Requirements and designation. [Чинний від 2005-15-11]. Женева : ISO copyright office, 2005. 16 с. (Міжнародний стандарт).
176. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Ленинград: Химия, 1978. 232 с.
177. Zhang X., Pei X., Wang Q. Friction and wear properties of basalt fiber reinforced/solid lubricants filled polyimide composites under different sliding conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 114. № 3. P. 1746–1752.
178. Sabu T., Kuruvilla J., Malhotra S.K., Goda K., Sreekala M.K. Polymer Composites, Macro-and Microcomposites. *Wiley-VCH*, 2012. 814 p.
179. 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>).
180. Brian S. Mitchell An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers. *Wiley-IEEE*, 2004. 954 p.
181. Advanced Automation for Space Missions. Robert A. Freitas, Jr., William P. Gilbreath, Editors, Proceedings of the 1980 NASA/ASEE Summer Study, NASA Conference Publication 2255, 1982.
182. Витман Ф.Ф., Берштейн В.А., Пух В.П. Прочность стекла. Москва: Мир. 1969. С. 7–30.
183. Pukh V.P., Baikova L.G., Kireenko M.F., Tikhonova L.V., Kazannikova T.P., Sinani A.B. Atomic structure and strength of inorganic glasses. *Phys. Solid State*. 2005. Vol. 47. № 5. P. 876–881.

184. 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.
185. Koseski R. P. Manipulation of microstructure, phase evolution and mechanical properties by devitrification of andesite for use as proppant : Ph.D. Dissertation / Pennsylvania State University, 2008. 255 p.
186. Почекайлов Ю.Ю., Шашев А.В., Яковлев В.И., Яковлева Н.А. Селективные базальтовые детонационные покрытия для абсорбера солнечного коллектора. *Международный Журнал Прикладных и Фундаментальных Исследований*. Технические Науки. 2015. № 4. С. 35–39.
187. Соболев И.М. Численные методы Монте-Карло. Москва, 1973. 312 с.
188. Hammersley J., Handscomb D. Monte Carlo Methods. London, 1979. 178 p.
189. Newman M.E.J., Barkema G.T. Monte Carlo Methods in Statistical Physics. Oxford, 2001. 475 p.
190. Landau D.P., Binder K. A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics. 3rd ed. Cambridge, 2009. 471 p.
191. Левитан Ю.Л., Соболев И.М. О датчике псевдослучайных чисел для персональных компьютеров. *Мат. моделирование*. 1990. Т. 2. № 8. С. 119–126.
192. Croxton C.A. Liquid State Physics — a Statistical Mechanical Introduction. Cambridge, 2009. 421 p.
193. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Москва: Изд. АН СССР, 1975. 592 с.
194. Herminghaus S. Wet granular matter: a truly complex fluid. World Scientific. 2013. 315 p.
195. Nedderman R.M. Statics and Kinematics of Granular Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. 352 p.
196. Mehta A. Granular Physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 305 p.

197. Hinrichsen H. and Wolf D.E. *The Physics of Granular Media*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2004. 364 p.
198. Antony S.J., Hoyle W., and Ding Y. *Granular Materials - Fundamentals and Applications*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2004. 372 p.
199. Ristow G. *Pattern Formation in Granular Materials*. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 2000. 162 p.
200. Karmakar Somnath. *Experimental Investigations of Mechanical Properties of Wet Granular Materials : Ph.D. Dissertation / Saarlandes University*. Saarbrücken, Germany, 2014. 114 p.
201. Einstein A.: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik*. 1906. Bd. 19, Num. 4. S. 289–305; Berichtigung zu meiner Arbeit. *Annalen der Physik*. 1911. Bd. 34, Num. 3. S. 591–592.
202. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика. Гидродинамика*. Москва, 1988. Т. 6. 736 с.
203. Carlos I. Mendoza and I. Santamaria-Holek, The rheology of hard sphere suspensions at arbitrary volume fractions: An improved differential viscosity model. 2008. 22 p. URL: <https://arxiv.org/pdf/0810.5111.pdf>.
204. Ruedaa M.M., Auschera M.-C., Fulchirona R., Périéc T., Martin G., Sonntag P., Cassagnaua P. Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding. *Progress in Polymer Science*. 2017. Vol. 66. P. 22–53.
205. Кирсанов Е.А., Матвеевко В.Н. *Неньютоновское поведение структурированных систем*. Москва: Техносфера, 2016. 384 с.
206. Kirkova O., Tkachenko L., Shtern M. Optimization of the injection molding process for complex-shaped ceramic orifices using computer simulation. *Archives Metallurgy Materials*. 2009. Vol. 54. P. 1045–1050.
207. Koo H.-M., Hess S. The divergence of the viscosity of a fluid of hard spheres as an indicator for the fluid-solid phase transition. *Zeitschrift für Naturforschung*. 1987. Vol. 42a. P. 231–235.

208. Cheng Z., Zhu J., Chaikin P.M., Phan S.-E., Russel W.B. Nature of the divergence in low shear viscosity of colloidal hard-sphere dispersions. *Phys. Rev. E*. 2002. Vol. 65. P. 041405.
209. Кудела С., Штерн М.Б., Ивлев Ю.А. Модель нелинейно-упругого поведения порошкового композиционного материала. *Порошковая металлургия*. I. Свойства разносопротивляющихся порошковых материалов. 1994. № 11/12. С. 69–73; II. Определяющиеся соотношения. 1995. № 3/4. С. 85–89.
210. Solomon H. Random Packing Density: techn. rep. Stanford, 1965. Rel. 105. 33 p.
211. Ranyi A. On a one-dimensional problem concerning random space-filling. *Publ. Math. Inst. Hungar. Acad. Sci.* 1958. Vol. 3. P. 109–127.
212. 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.
213. 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.
214. 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, индексується Web of Science та SCOPUS, режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00056-1>).
215. 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.
216. 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.
217. 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.

ДОДАТОК А

Роздруківка програмного коду та видачі результатів.

РОЗРАХУНОК ТЕПЛОВИХ ВТРАТ ДЛЯ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СТАЛЕВОГО ТРУБОПРОВОДУ З ІЗОЛЯЦІЄЮ З БСТВ

Коефіцієнт теплопровідності БСТВ при нульовій температурі згідно БНіП :

> $\lambda_0 := 0.035$:

Параметр, що враховує залежність коефіцієнта теплопровідності від температури :

> $b := \frac{0.00017}{\lambda_0}$:

Коефіцієнт тепловіддачі в Вт/(м²*С) ізольованої поверхні для випадку горизонтального сталевого трубопроводу згідно БНіП :

> $\alpha := 29.0$:

Зовнішній діаметр сталевого трубопроводу в метрах :

> $du := 0.7$:

$r_1 := \frac{du}{2}$:

Середньорічна температура в Україні в градусах Цельсія :

> $t_a := 9.0$:

Температура рідини всередині трубопроводу в градусах Цельсія :

> $t_1 := 450.0$:

Середньорічна розрахункова питома потужність теплових втрат на одиницю довжини трубопроводу в Вт/м :

> **for** r_2 **from** r_1 **by** 0.01 **to** $r_1 + 0.17$ **do**

if $b > 0$ **then**

$$q_0 := \text{evalf}_{20} \left(-2 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot r_2 \cdot \left(t_a + \frac{1}{b} + \frac{\alpha \cdot r_2 \cdot \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}{b \cdot \lambda_0} - \sqrt{\left(t_1 + \frac{1}{b} \right)^2 + \frac{2 \cdot \left(t_a + \frac{1}{b} \right) \alpha \cdot r_2 \cdot \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}{b \cdot \lambda_0} + \frac{\alpha^2 \cdot r_2^2 \cdot \left(\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \right)^2}{b^2 \cdot \lambda_0^2}} \right) \right)$$

$$\text{else } q_0 := \text{evalf} \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot (t_1 - t_a)}{\frac{1}{\alpha \cdot r_2} + \frac{\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}{\lambda_0}} \right)$$

end if:

print(Товщина ізоляції, $r_2 - r_1$, м) :

print(Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину, q_0 "Вт/м") :

```

print( Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції,  $t_a + \frac{q_0}{2 \cdot 3.141592 \cdot r_2 \cdot 29}$ ,
      °C ):
print( _____ );
end do;

```

Товщина ізоляції, 0., м

Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 28124.479912731906010, "Вт/м"
Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 450.0000918, °(C)

Товщина ізоляції, 0.0100000000, м

Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 6319.2639728269618596, "Вт/м"
Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 105.3354701, °(C)

Товщина ізоляції, 0.0200000000, м

Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 3453.7979655077418854, "Вт/м"
Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 60.22918295, °(C)

Товщина ізоляції, 0.0300000000, м

Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 2389.7571651535831200, "Вт/м"
Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 43.51376994, °(C)

Товщина ізоляції, 0.0400000000, м

Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 1837.0759225317163865, "Вт/м"
Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 34.85143898, °(C)

Товщина ізоляції, 0.0500000000, м

Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 1498.8321823705035671, "Вт/м"
Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 29.56436209, °(C)

Товщина ізоляції, 0.0600000000, м

Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 1270.5345179261515484, "Вт/м"
Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 26.00688738, °(C)

Товщина ізоляції, 0.0700000000, м

Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 1106.0579586216917283, "Вт/м"
Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 23.45276093, °(C)

Товщина ізоляції, 0.0800000000, м

Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 981.90294827275419518, "Вт/м"
Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 21.53205617, °(C)

Товщина ізоляції, 0.090000000, м
 Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 884.84274357307400812, "Вт/м"
 Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 20.03660860, °(C)

Товщина ізоляції, 0.100000000, м
 Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 806.86459607948773244, "Вт/м"
 Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 18.84034602, °(C)

Товщина ізоляції, 0.110000000, м
 Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 742.83161368190397720, "Вт/м"
 Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 17.86246985, °(C)

Товщина ізоляції, 0.120000000, м
 Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 689.29901056556789406, "Вт/м"
 Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 17.04881641, °(C)

Товщина ізоляції, 0.130000000, м
 Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 643.87048324436289428, "Вт/м"
 Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 16.36172352, °(C)

Товщина ізоляції, 0.140000000, м
 Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 604.82755149846723060, "Вт/м"
 Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 15.77419526, °(C)

Товщина ізоляції, 0.150000000, м
 Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 570.90573839071281926, "Вт/м"
 Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 15.26637857, °(C)

Товщина ізоляції, 0.160000000, м
 Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 541.15393430216851056, "Вт/м"
 Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 14.82334967, °(C)

Товщина ізоляції, 0.170000000, м
 Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину,
 514.84298411710045742, "Вт/м"
 Середньорічна температура на зовнішній поверхні ізоляції, 14.43367526, °(C)

$$- \sqrt{\left(\left(t_1 + \frac{1}{b} \right)^2 + \frac{2 \cdot \left(t_a + \frac{1}{b} \right) \alpha \cdot r_2 \cdot \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) + \frac{\alpha^2 \cdot r_2^2 \cdot \left(\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \right)^2}{b^2 \cdot \lambda_0^2}}{b \cdot \lambda_0} \right)}$$

$$\text{else } q_0 := \text{evalf} \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot (t_1 - t_a)}{\frac{1}{\alpha \cdot r_2} + \frac{\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}{\lambda_0}} \right)$$

end if;

if $r_2 > r_1$ **then**

$$R := \pi \cdot (r_2^2 - r_1^2) \cdot d \cdot u;$$

else $R := 0$;

end if;

if $r_2 > r_1$ **then**

$$T := \text{evalf} \left(\frac{(d \cdot \pi \cdot (r_2^2 - r_1^2) \cdot p + R)}{24.0 \cdot q_s \cdot \text{tarif}} \right)$$

else $T := 0$

end if;

print("Товщина ізоляції", $r_2 - r_1$, м) :

print("Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину", q_0 , "Вт/м") :

print ("Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", $\text{evalf} \left(q_0 \cdot 365.0 \cdot 24.0 \cdot \text{tarif} + \frac{(d \cdot \pi \cdot (r_2^2 - r_1^2) \cdot p + R)}{T_e} \right)$, "usd в рік") :

$$\text{losses} := \text{evalf} \left(q_0 \cdot 365.0 \cdot 24.0 \cdot \text{tarif} + \frac{(d \cdot \pi \cdot (r_2^2 - r_1^2) \cdot p + R)}{T_e} \right);$$

if $\text{minlosses} > \text{losses}$ **then**

$\text{minlosses} := \text{losses}$;

$\text{optthickness} := (r_2 - r_1)$:

else

end if;

print(_____);

end do;

"Товщина ізоляції", 0., м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 13460.939122468866579, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 4271.756257, "usd в рік"
losses := 4271.756257

"Товщина ізоляції", 0.0100000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 3601.0852349840231770, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 1143.503727, "usd в рік"
losses := 1143.503727

"Товщина ізоляції", 0.0200000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 2030.6821890501672574, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 645.9188991, "usd в рік"
losses := 645.9188991

"Товщина ізоляції", 0.0300000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 1437.0623302348212013, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 458.3662267, "usd в рік"
losses := 458.3662267

"Товщина ізоляції", 0.0400000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 1126.8068822595001654, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 360.7930100, "usd в рік"
losses := 360.7930100

"Товщина ізоляції", 0.0500000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 936.15772130577255580, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 301.2314940, "usd в рік"
losses := 301.2314940

"Товщина ізоляції", 0.0600000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 807.02759071481474840, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 261.2480018, "usd в рік"
losses := 261.2480018

"Товщина ізоляції", 0.0700000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 713.68187277696182110, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 232.6757914, "usd в рік"
losses := 232.6757914

"Товщина ізоляції", 0.0800000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 642.98193679783789904, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 211.3453896, "usd в рік"

losses := 211.3453896

"Товщина ізоляції", 0.0900000000, м

"Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
587.52221347659268786, "Вт/м"

"Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 194.9066789, "usd в рік"
losses := 194.9066789

"Товщина ізоляції", 0.1000000000, м

"Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
542.81150567885726476, "Вт/м"

"Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 181.9344022, "usd в рік"
losses := 181.9344022

"Товщина ізоляції", 0.1100000000, м

"Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
505.96785072984815862, "Вт/м"

"Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 171.5139841, "usd в рік"
losses := 171.5139841

"Товщина ізоляції", 0.1200000000, м

"Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
475.05693479722926276, "Вт/м"

"Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 163.0315808, "usd в рік"
losses := 163.0315808

"Товщина ізоляції", 0.1300000000, м

"Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
448.73205019606356126, "Вт/м"

"Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 156.0598218, "usd в рік"
losses := 156.0598218

"Товщина ізоляції", 0.1400000000, м

"Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
426.02660193795256422, "Вт/м"

"Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 150.2919633, "usd в рік"
losses := 150.2919633

"Товщина ізоляції", 0.1500000000, м

"Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
406.22874112312999784, "Вт/м"

"Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 145.5021040, "usd в рік"
losses := 145.5021040

"Товщина ізоляції", 0.1600000000, м

"Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
388.80255184318300812, "Вт/м"

"Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 141.5201739, "usd в рік"
losses := 141.5201739

"Товщина ізоляції", 0.1700000000, м

"Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",

373.33679962574193632, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 138.2156700, "usd в рік"
losses := 138.2156700

"Товщина ізоляції", 0.1800000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 359.51061574435829856, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 135.4867662, "usd в рік"
losses := 135.4867662

"Товщина ізоляції", 0.1900000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 347.06992869172107840, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 133.2528343, "usd в рік"
losses := 133.2528343

"Товщина ізоляції", 0.2000000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 335.81091033542563340, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 131.4491907, "usd в рік"
losses := 131.4491907

"Товщина ізоляції", 0.2100000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 325.56811571251586002, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 130.0233322, "usd в рік"
losses := 130.0233322

"Товщина ізоляції", 0.2200000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 316.20583353702790856, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 128.9321917, "usd в рік"
losses := 128.9321917

"Товщина ізоляції", 0.2300000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 307.61167685679919536, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 128.1401036, "usd в рік"
losses := 128.1401036

"Товщина ізоляції", 0.2400000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 299.69176475171688152, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 127.6172754, "usd в рік"
losses := 127.6172754

"Товщина ізоляції", 0.2500000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 292.36705240532671708, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 127.3386227, "usd в рік"
losses := 127.3386227

"Товщина ізоляції", 0.2600000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 285.57050228082766784, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 127.2828714, "usd в рік"
losses := 127.2828714

"Товщина ізоляції", 0.2700000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 279.24487965328589470, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 127.4318585, "usd в рік"
losses := 127.4318585

"Товщина ізоляції", 0.2800000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 273.34101733318092704, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 127.7699809, "usd в рік"
losses := 127.7699809

"Товщина ізоляції", 0.2900000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 267.81643698833529160, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 128.2837584, "usd в рік"
losses := 128.2837584

"Товщина ізоляції", 0.3000000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 262.63424433690124508, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 128.9614829, "usd в рік"
losses := 128.9614829

"Товщина ізоляції", 0.3100000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 257.76223672218070360, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 129.7929350, "usd в рік"
losses := 129.7929350

"Товщина ізоляції", 0.3200000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 253.17217687386409088, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 130.7691536, "usd в рік"
losses := 130.7691536

"Товщина ізоляції", 0.3300000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 248.83919780285270446, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 131.8822475, "usd в рік"
losses := 131.8822475

"Товщина ізоляції", 0.3400000000, м
 "Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
 244.74131198356725502, "Вт/м"
 "Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 133.1252390, "usd в рік"

```

                                losses := 133.1252390
                                -----
                                "Товщина ізоляції", 0.3500000000, м
"Теплові втрати з погонного метра трубопроводу за одну годину",
  240.85900408371461606, "Вт/м"
"Повні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу", 134.4919351, "usd в рік"
                                losses := 134.4919351
                                -----
                                (1)
> print(Мінімальні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу, minlosses,
      "usd в рік");
print("-----");
print(Оптимальна товщина ізоляції, optthickness, м);

Мінімальні фінансові втрати з погонного метра трубопроводу, 127.2828714, "usd в рік"
                                "-----"
                                Оптимальна товщина ізоляції, 0.2600000000, м
                                -----
                                (2)

```

ДОДАТОК Б

Нормативи для низького рівня енергозбереження.

При створенні таблиць 1 та 2 використовувалися норми щільності теплового потоку для високотемпературних агрегатів та трубопроводів розташованих на відкритому повітрі та числом годин роботи в рік більше 5000 згідно з чинними будівельними нормами і правилами БНіП 2.04.14-88 [104].

Наші розрахунки показують, що такі нормативи виконання теплоізоляційних робіт є виправданими при ціні 80 доларів США за гікалорію тепла.

Таблиця Б.1 – Рекомендовані товщини теплоізоляції трубопроводів перегрітого пару на основі БТВ для середнього рівня енергозбереження

Умовний прохід трубопроводу, мм	Товщина ізоляційного шару в мм, при даній температурі в °С					
	20	50	100	150	200	250
15	10	20	30	40	50	50
20	10	30	40	40	50	50
25	20	30	40	40	50	60
40	20	30	40	50	60	70
50	20	30	50	60	70	70
65	20	40	50	60	70	80
80	20	40	50	70	80	80
100	20	40	60	70	80	90
125	20	40	60	80	90	90
150	20	50	60	80	90	100
200	20	50	70	80	100	100
250	30	50	70	90	100	110
300	30	50	70	90	100	110
350	30	50	80	90	110	120
400	30	50	80	100	110	120
450	30	50	80	100	120	130
500	30	50	80	110	120	130
600	30	60	80	110	120	130
700	30	60	90	110	130	140
800	30	60	90	110	130	140
900	30	60	90	110	130	140
1000	30	60	90	110	130	140
Більше 1400 та плоскі поверхні	30	70	100	130	150	170

Таблиця Б.2 – Рекомендовані товщини теплоізоляції трубопроводів перегрітого пару на основі БСТВ для низького рівня енергозбереження

Умовний прохід трубопроводу, мм	Товщина ізоляційного шару в мм, при даній температурі в °С							
	20	300	350	400	450	500	550	600
15	30	30	40	40	40	40	40	50
20	40	40	40	40	40	50	50	50
25	40	40	40	50	50	50	50	50
40	50	50	50	50	60	60	60	60
50	50	50	60	60	60	70	70	70
65	50	60	60	60	70	70	70	80
80	60	60	70	70	80	80	80	90
100	60	70	70	80	80	90	90	90
125	70	70	80	90	90	90	100	100
150	70	80	90	100	100	100	110	120
200	80	80	90	90	100	110	110	120
250	80	90	100	100	110	110	120	130
300	90	90	100	110	110	120	130	130
350	90	100	110	110	120	130	130	140
400	90	100	110	120	130	130	140	150
450	100	110	110	120	130	140	150	150
500	100	110	120	130	130	140	150	160
600	100	110	120	130	140	150	160	160
700	110	120	130	140	150	160	160	170
800	110	120	130	140	150	160	170	180
900	110	120	130	140	150	160	170	180
1000	120	130	140	150	160	170	180	190
Більше 1400 та плоскі поверхні	130	150	170	190	200	220	240	250

Нормативи для середнього рівня енергозбереження.

При створенні таблиць 3 та 4 для середнього рівня енергозбереження використовувалися норми щільності теплового потоку для високотемпературних трубопроводів та агрегатів розташованих на відкритому повітрі з числом годин роботи в рік більше 5000, згідно з більш сучасними документами [112,113].

Наші розрахунки показують, що такі нормативи виконання теплоізоляційних робіт є виправданими при ціні 160 доларів США за гікалорію тепла.

Таблиця Б.3 – Рекомендовані товщини теплоізоляції трубопроводів перегрітого пару на основі БТВ для середнього рівня енергозбереження

Умовний прохід трубопроводу, мм	Товщина ізоляційного шару в мм, при даній температурі в °С					
	20	50	100	150	200	250
15	20	30	50	60	70	80
20	20	40	50	70	70	90
25	20	40	50	70	70	90
40	20	40	60	70	90	100
50	20	40	70	80	90	110
65	20	50	70	80	100	110
80	30	50	70	90	110	120
100	30	50	80	90	110	130
125	30	50	80	100	120	130
150	30	50	80	100	120	130
200	30	60	90	110	130	140
250	30	60	90	110	130	140
300	30	60	90	120	140	150
350	30	60	90	120	140	150
400	30	60	100	120	140	160
450	40	60	100	120	150	160
500	40	70	100	130	150	160
600	40	70	100	130	150	160
700	40	70	110	130	160	170
800	40	70	110	130	160	170
900	40	70	110	140	170	180
1000	40	70	110	140	170	180
Більше 1400 та плоскі поверхні	40	80	120	160	190	210

Таблиця Б.4 – 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
15	50	50	60	60	60	70	70	70
20	50	50	60	60	70	70	70	80
25	50	60	60	70	70	70	80	80
40	70	70	80	80	90	90	100	100
50	70	80	80	90	100	100	110	110
65	80	80	90	100	100	110	110	120
80	90	90	100	110	110	120	120	130
100	90	100	110	120	120	130	140	140
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

Нормативи для високого рівня енергозбереження.

При створенні таблиць 5 та 6, для високого рівня енергозбереження, враховувалася середня діюча ціна за гігакалорію тепла на підприємствах України (320 USD/Гкал). Ціна на теплоізоляційний матеріал у виробках з БТВ 1,5 USD/кг та 4 USD/кг у виробках з БСТВ відповідно. Нормативний термін експлуатації теплоізоляційних виробів з БТВ 3,5 років, а з БСТВ 12,5 років.

Отримані табличні нормативи дуже близькі до прийнятих в Західній Європі внутрішньо корпоративних стандартів [115-116].

Таблиця Б.5 – Рекомендовані товщини теплоізоляції трубопроводів перегрітого пару на основі БТВ для високого рівня енергозбереження

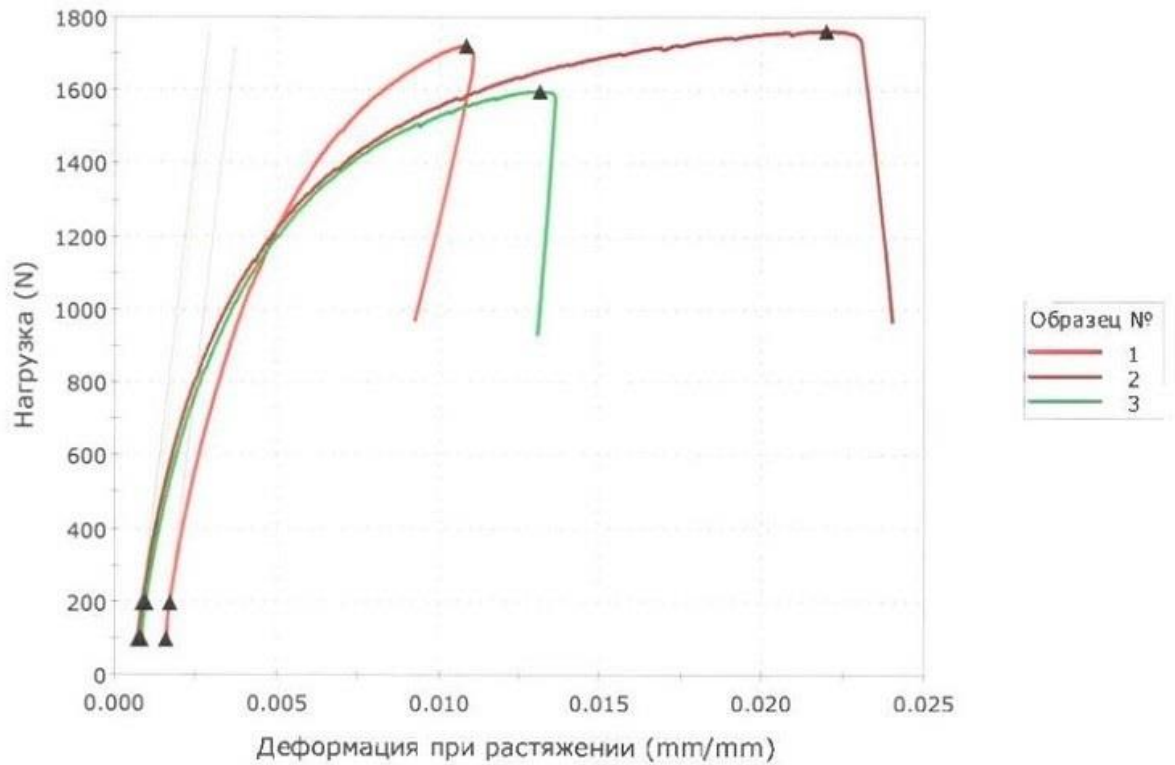
Умовний прохід трубопроводу, мм	Товщина ізоляційного шару в мм, при даній температурі в °С					
	20	50	100	150	200	250
15	30	50	70	80	100	110
20	30	50	70	90	100	110
25	30	50	70	90	110	120
40	30	60	80	100	120	130
50	40	60	90	110	130	140
65	40	70	90	110	130	150
80	40	70	100	120	140	160
100	40	70	100	130	150	170
125	40	70	110	130	150	170
150	40	80	110	140	160	180
200	50	80	120	150	170	190
250	50	80	120	150	180	200
300	50	90	130	160	190	210
350	50	90	130	160	190	220
400	50	90	130	170	200	220
450	50	90	140	170	200	230
500	50	90	140	170	200	230
600	50	90	140	180	210	240
700	50	100	140	180	210	240
800	50	100	150	180	220	250
900	50	100	150	190	220	250
1000	50	100	150	190	230	260
Більше 1400 та плоскі поверхні	60	110	170	210	250	300

Таблиця Б.6 – Рекомендовані товщини теплоізоляції трубопроводів перегрітого пару на основі БСТВ для високого рівня енергозбереження

Умовний прохід трубопроводу, мм	Товщина ізоляційного шару в мм, при даній температурі в °С							
	250	300	350	400	450	500	550	600
15	80	90	100	110	120	120	130	130
20	80	90	100	110	120	120	130	140
25	90	100	110	120	130	130	140	140
40	100	110	120	130	140	150	160	170
50	100	110	130	140	150	160	170	180
65	110	120	130	150	160	170	180	190
80	120	130	140	150	160	180	190	200
100	130	140	150	160	170	190	200	210
125	130	140	160	170	180	200	210	220
150	140	150	160	180	190	210	210	230
200	150	160	170	190	200	220	230	250
250	150	170	180	200	220	230	240	260
300	160	170	190	210	220	240	260	270
350	160	180	200	210	230	250	260	280
400	160	180	200	220	240	250	270	290
450	170	190	210	230	240	260	280	290
500	170	190	210	230	250	270	280	300
600	180	200	220	240	260	280	290	310
700	180	200	220	240	260	280	300	320
800	180	210	230	250	270	290	310	330
900	190	210	230	250	280	300	320	340
1000	190	210	240	260	280	300	320	340
Більше 1400 та плоскі поверхні	220	240	270	290	320	340	360	390

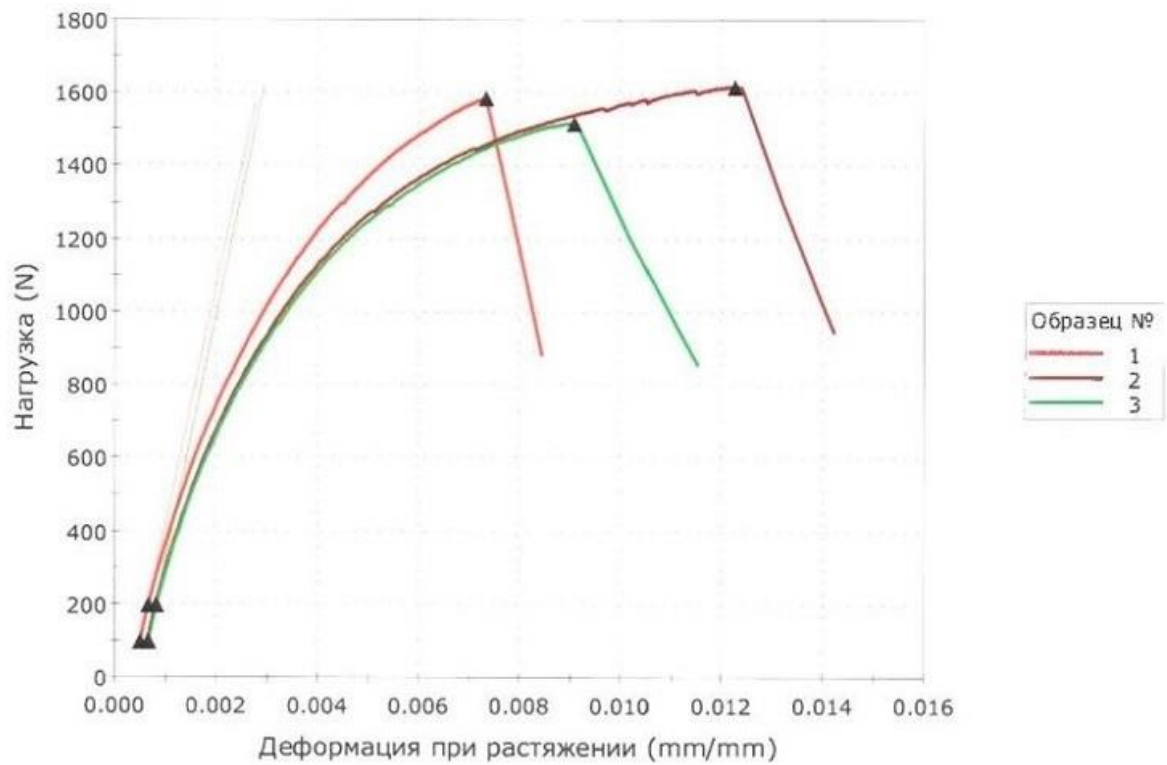
ДОДАТОК В

Результати тестування зразків композиту на основі епоксидно-каучукової смоли Макро та затверджувача 633М з різним відсотком наповнення за вагою базальтовою мікрофіброю



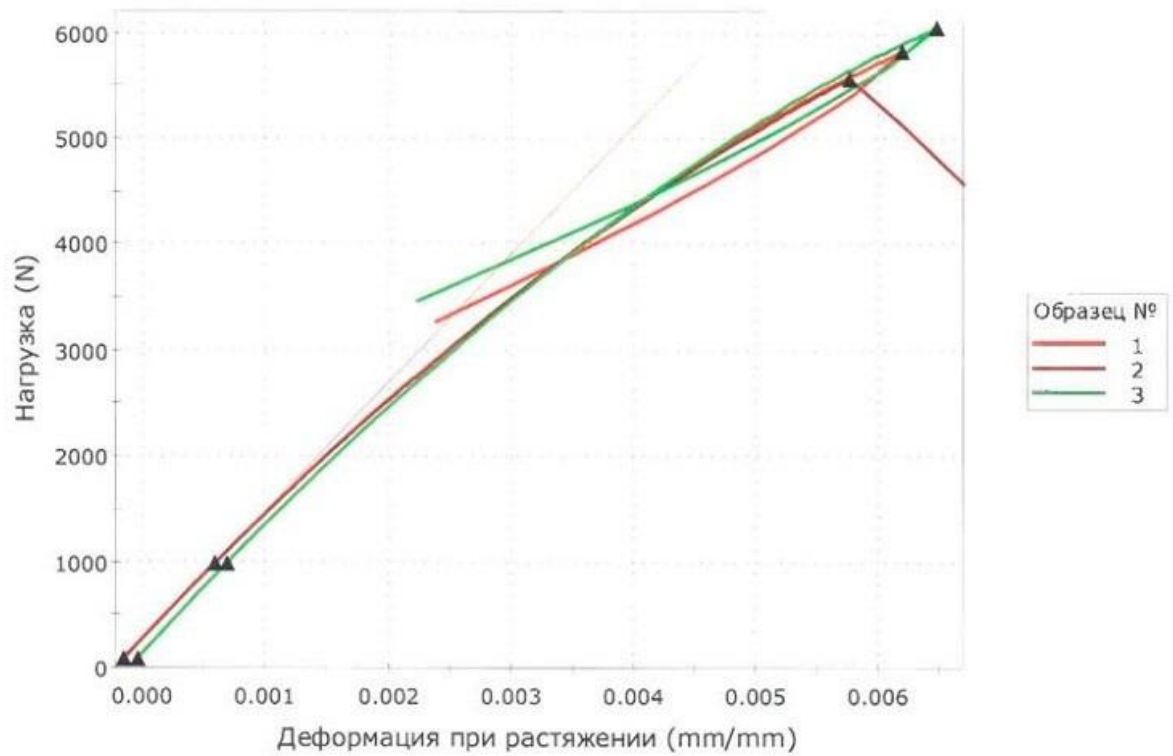
	Вид испытаний и база испытаний, характеристика образцов	Толщина (mm)	Ширина (mm)	Разруш. усилие (N)	Предел прочн. (MPa)	Модуль упругости (MPa)	Козф. Пуассона	Примечание
1	1-6	3,98	20,1	1721	21,5	9562	0,282	
2	1-9	3,95	20,1	1762	22,2	9552	0,319	
3	1-10	4,00	20,1	1597	19,9	9107	0,373	
Среднее		3,98	20,1	1693	21,2	9407	0,325	

Рисунок В.1 – Зразки виготовлено з базальтової мікрофібри, апретованою сілановою емульсією. Ступінь наповнення 40% за вагою.



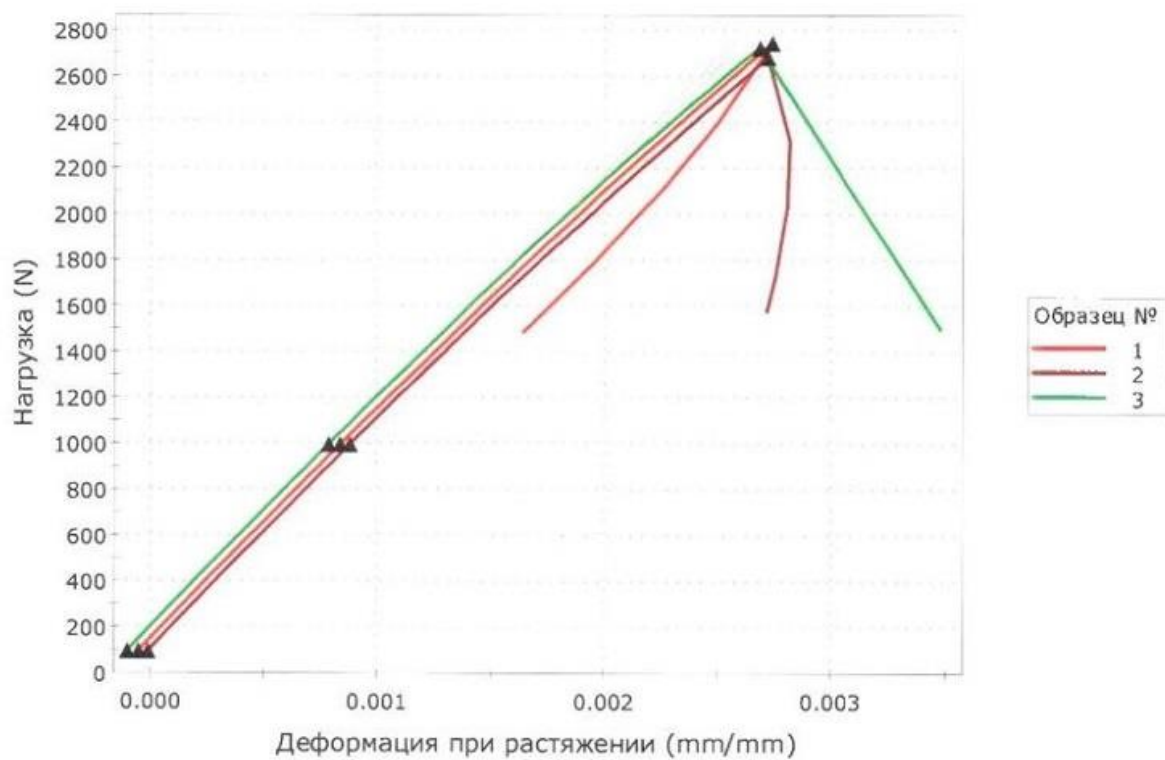
	Вид испытаний и база испытаний, характеристика образцов	Толщина (mm)	Ширина (mm)	Разруш. усилие (N)	Предел прочн. (MPa)	Модуль упругости (MPa)	Коеф. Пуассона	Примечание
1	2-3	3,36	20,10	1585	23,5	9694	0,328	
2	2-6	3,38	20,00	1516	23,9	9901	0,310	
3	2-11	3,37	20,10	1516	22,4	9760	0,350	
Среднее		3,37	20,07	1573	23,3	9785	0,329	

Рисунок В.2 – Зразки виготовлено з базальтової мікрофібри. Ступінь наповнення 40% за вагою.



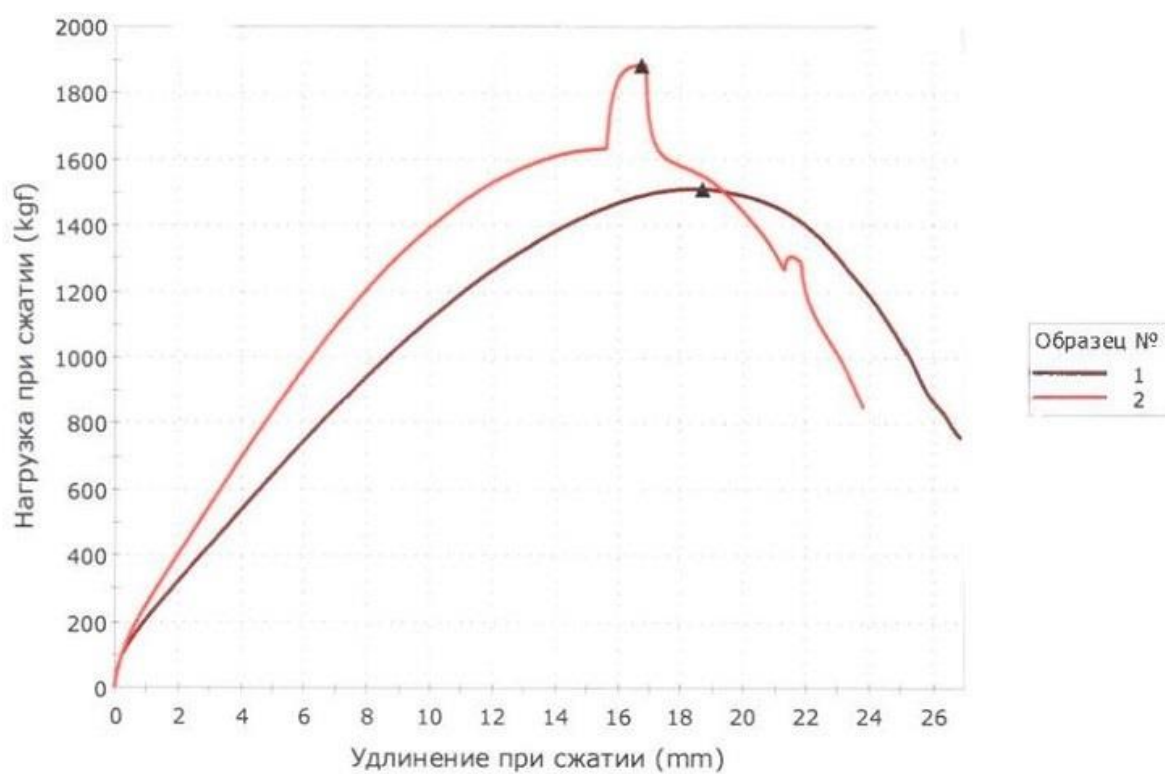
	Вид испытаний и база испытаний, характеристика образцов	Толщина (mm)	Ширина (mm)	Разруш. усилие (N)	Предел прочн. (MPa)	Модуль упругости (MPa)	Козф. Пуассона	Примечание
1	3-3	5,10	19,90	5825	57,4	11936	0,319	
2	3-4	5,15	19,90	5567	54,3	11781	0,337	
3	3-5	5,14	20,00	6050	58,8	12004	0,328	
Среднее		5,13	19,93	5814	56,9	11907	0,328	

Рисунок В.3 – Зразки виготовлено з базальтової мікрофібри, апретованою сілановою емульсією. Ступінь наповнення 20% за вагою.



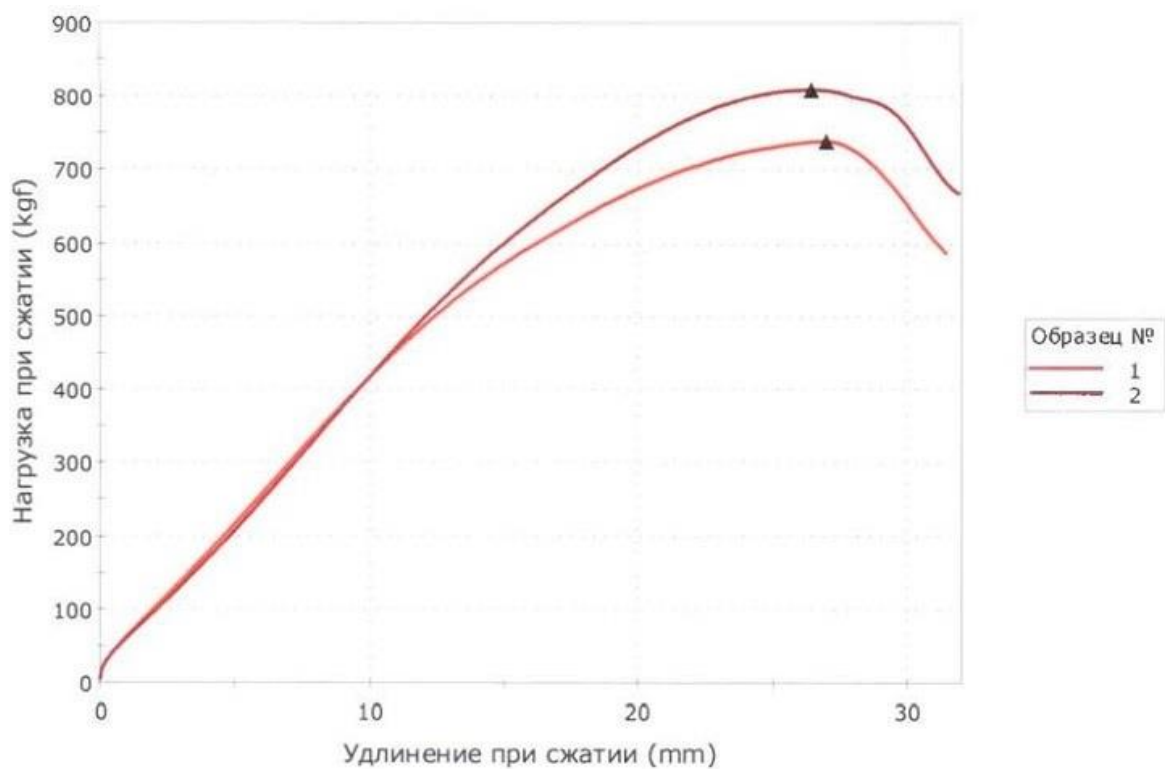
	Вид испытаний и база испытаний, характеристика образцов	Толщина (mm)	Ширина (mm)	Разруш. усилие (N)	Предел прочн. (MPa)	Модуль упругости (MPa)	Коеф. Пуассона	Примечание
1	4-2	3,75	20,00	2745	36,6	13519	0,289	
2	4-3	3,90	19,90	2682	34,6	13053	0,305	
3	4-4	3,81	20,10	2724	35,6	13265	0,290	
Среднее		3,82	20,00	2717	35,6	13279	0,295	

Рисунок В.4 – Зразки виготовлено з базальтової мікрофібри. Ступінь наповнення 20% за вагою.



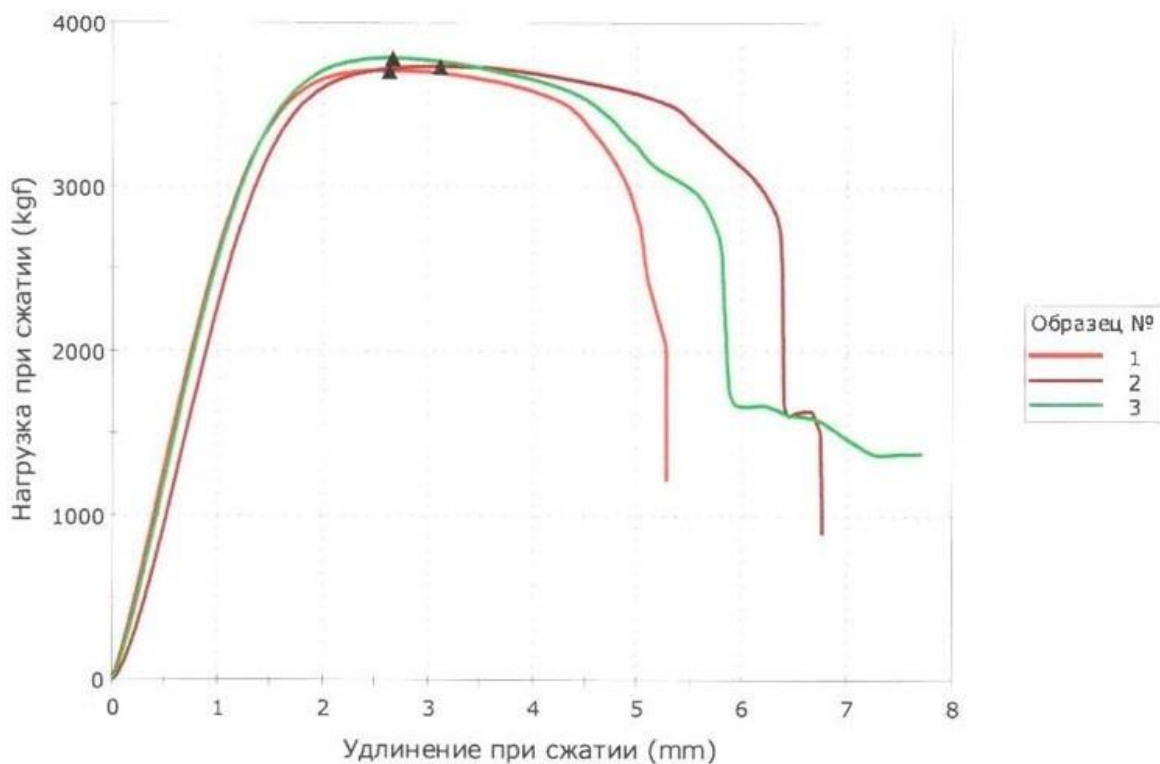
	Вид испытаний и база испытаний, характеристика образцов	Диаметр (mm)	Высота (mm)	Разруш. усилие (N)	Предел прочн. (MPa)	Модуль упругости (MPa)	Коэф. Пуассона	Примечание
1	1:1	21,3	53,1	14842	41,7	-----	-----	
2	1:3	21,3	52,9	18498	51,9	-----	-----	
Среднее		21,3	53,0	16670	46,8	-----	-----	

Рисунок В.5 – Зразки виготовлено з базальтової мікрофібри, апретованою сілановою емульсією. Ступінь наповнення 40% за вагою. Н=2.5d.



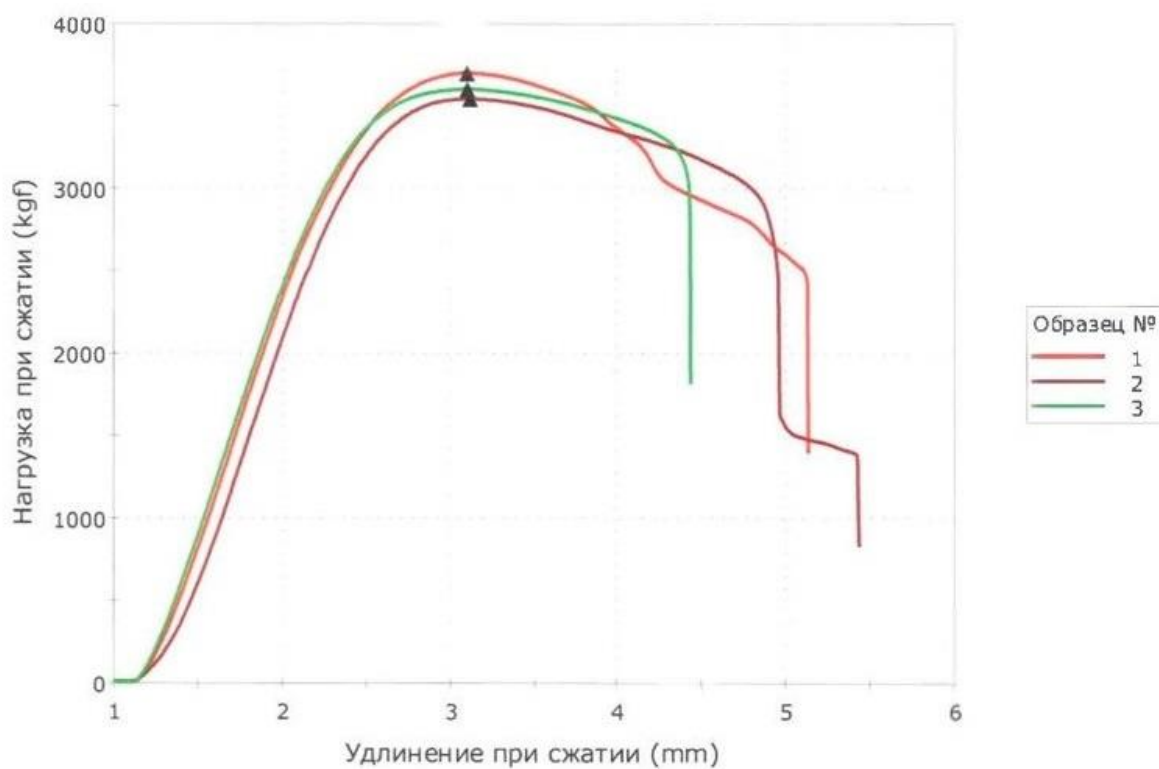
	Вид испытаний и база испытаний, характеристика образцов	Диаметр (mm)	Высота (mm)	Разруш. усилие (N)	Предел прочн. (MPa)	Модуль упругости (MPa)	Коэф. Пуассона	Примечание
1	2:1	19,7	49,3	7250	23,8	-----	-----	
2	2:2	19,6	50,6	7942	26,3	-----	-----	
Среднее		19,6	50,0	7596	25,1	-----	-----	

Рисунок В.6 – Зразки виготовлено з базальтової мікрофібри. Ступінь наповнення 40% за вагою. $H=2.5d$.



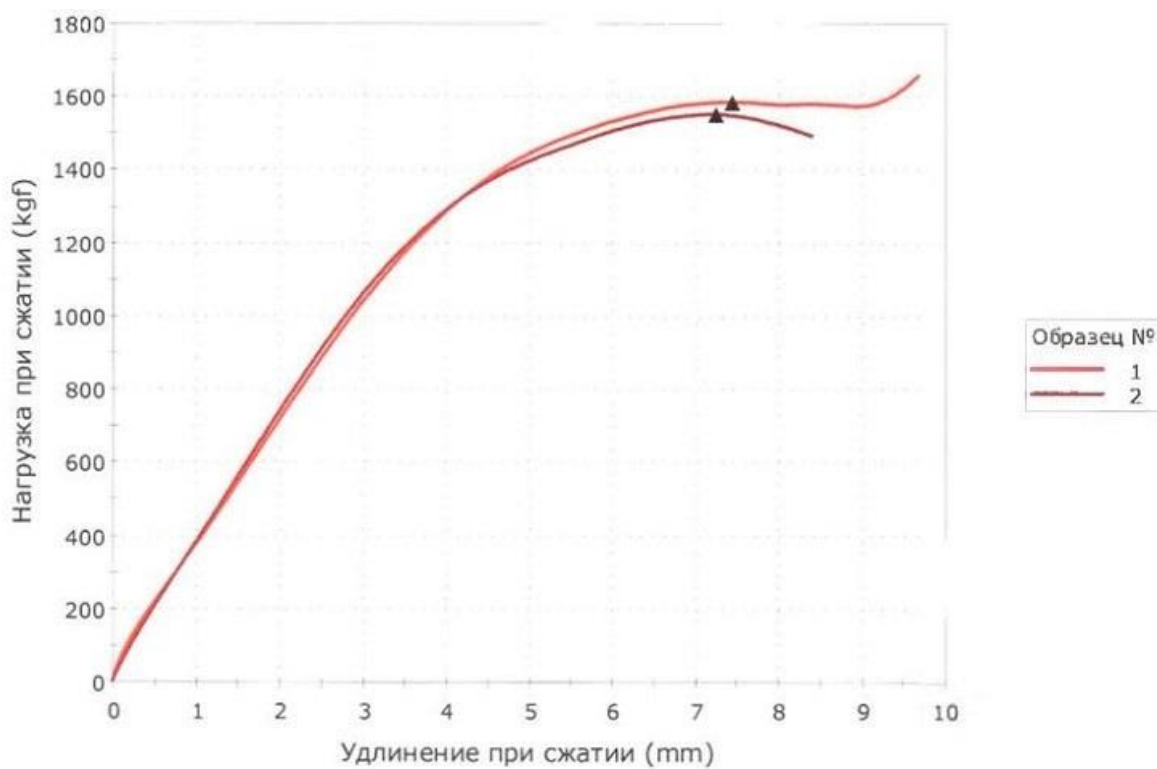
	Вид испытаний и база испытаний, характеристика образцов	Диаметр (mm)	Высота (mm)	Разруш. усилие (N)	Предел прочн. (MPa)	Модуль упругости (MPa)	Коэф. Пуассона	Примечание
1	3:1	20,0	60,4	36366	116	-----	-----	
2	3:2	19,9	60,3	36620	118	-----	-----	
3	3:3	20,0	61,1	37129	118	-----	-----	
Среднее		20,0	60,6	36705	117	-----	-----	

Рисунок В.7 – Зразки виготовлено з базальтової мікрофібри, апретованою сілановою емульсією. Ступінь наповнення 20% за вагою. $N=3d$.



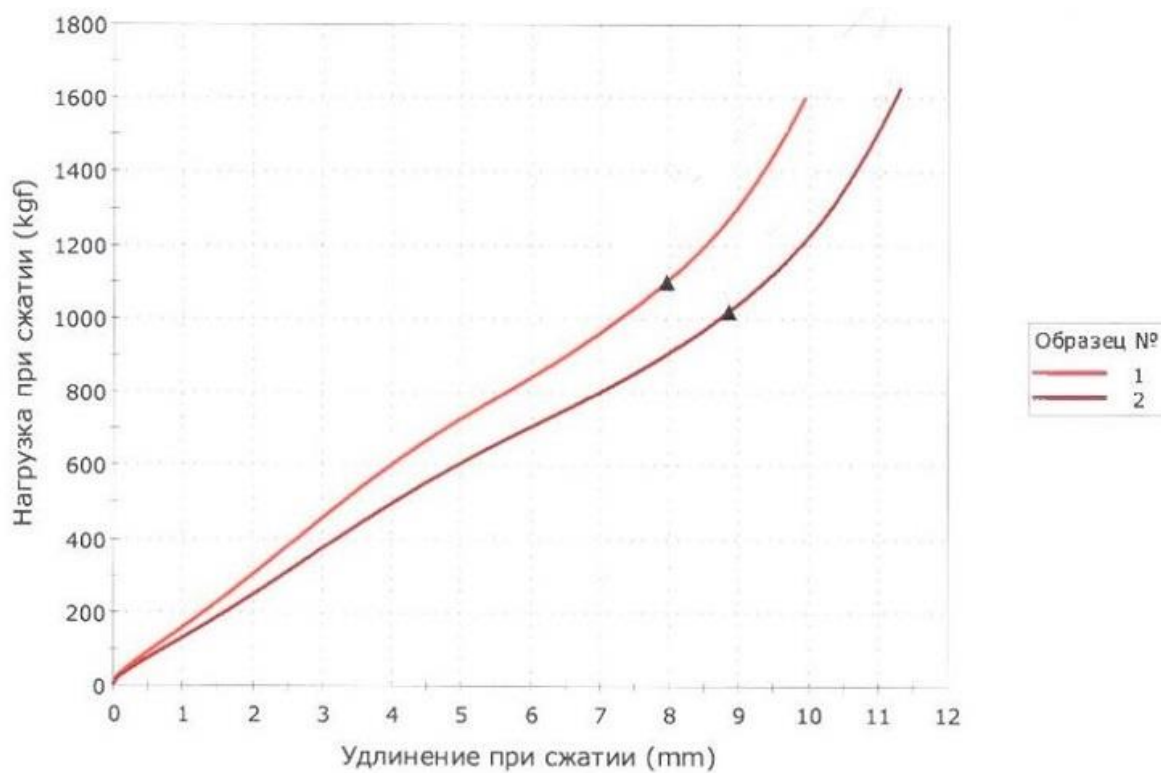
	Вид испытаний и база испытаний, характеристика образцов	Диаметр (mm)	Высота (mm)	Разруш. усилие (N)	Предел прочн. (MPa)	Модуль упругости (MPa)	Коеф. Пуассона	Примечание
1	4:2	20,0	59,6	36300	116	-----	-----	
2	4:3	19,9	60,2	34763	112	-----	-----	
3	4:4	20,0	60,0	35345	113	-----	-----	
Среднее		20,0	59,9	35469	113	-----	-----	

Рисунок В.8 – Зразки виготовлено з базальтової мікрофібри. Ступінь наповнення 20% за вагою. $H=3d$.



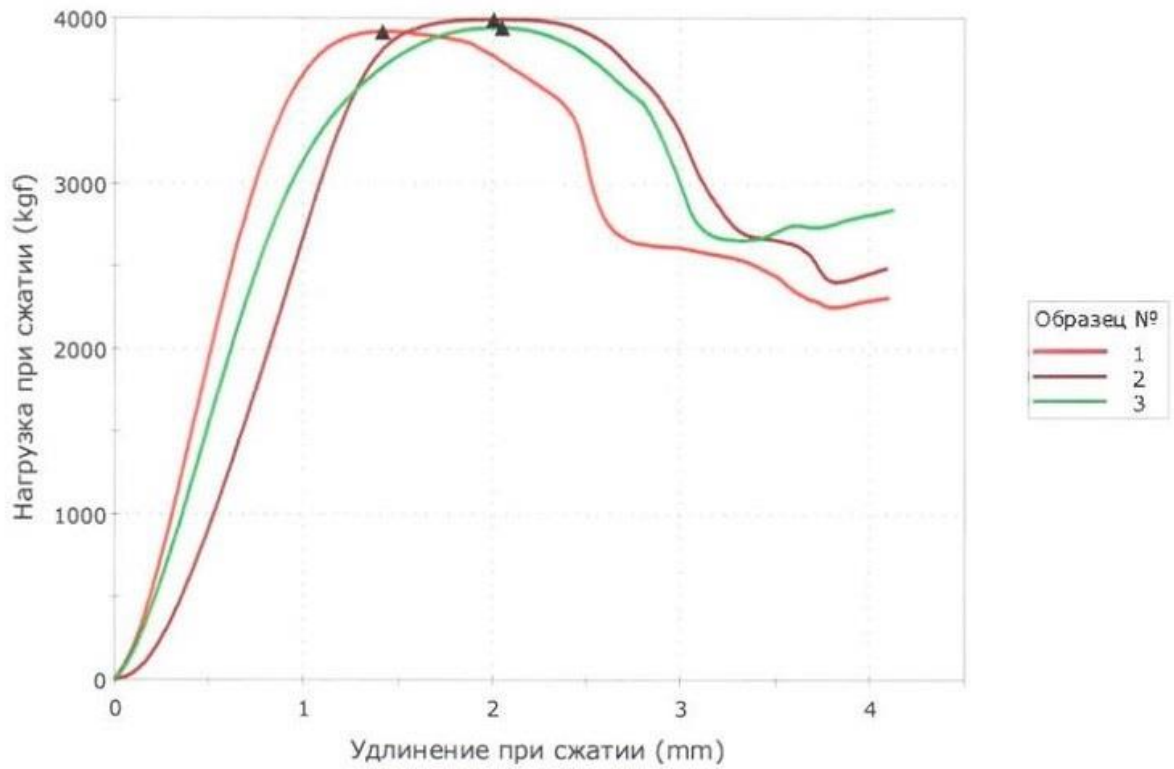
	Вид испытаний и база испытаний, характеристика образцов	Диаметр (mm)	Высота (mm)	Разруш. усилие (N)	Предел прочн. (MPa)	Модуль упругости (MPa)	Коеф. Пуассона	Примечание
1	1:6	19,5	19,7	15544	52,0	-----	-----	
2	1:7	19,6	20,2	15226	50,5	-----	-----	
Среднее		19,6	20,0	15385	51,3	-----	-----	

Рисунок В.9 – Зразки виготовлено з базальтової мікрофібри, апретованою сілановою емульсією. Ступінь наповнення 40% за вагою. N=d.



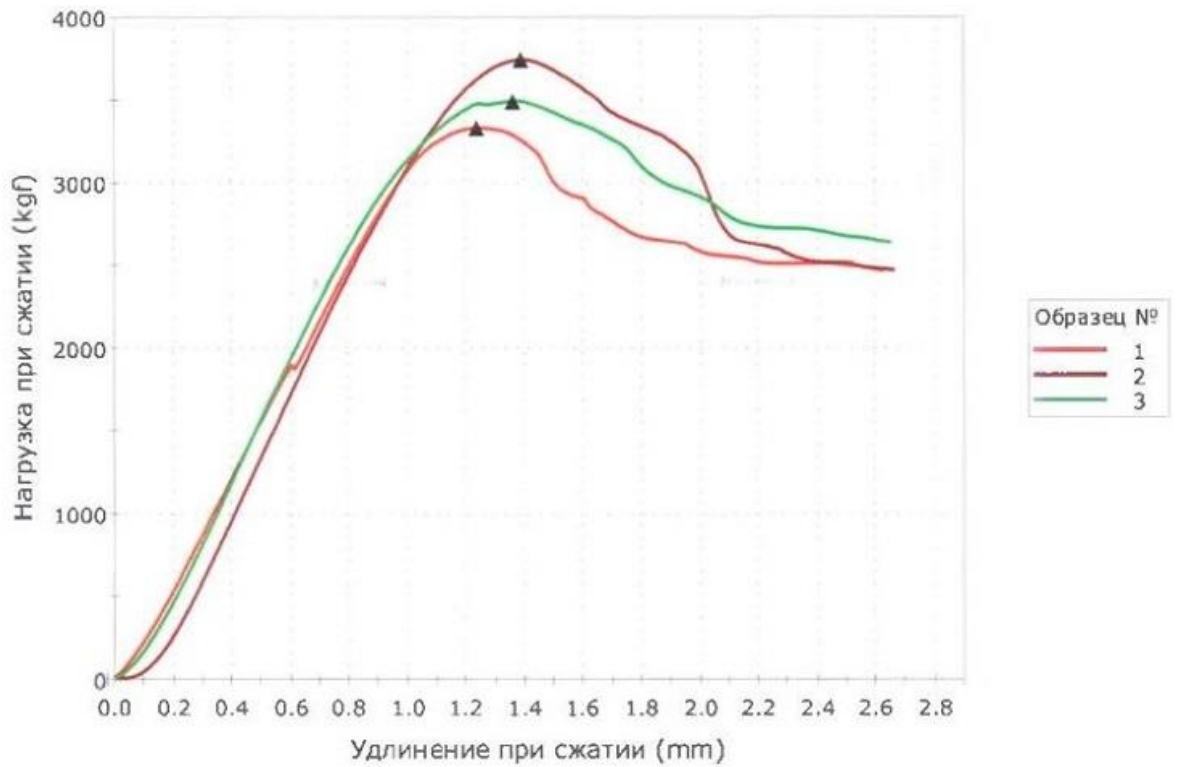
	Вид испытаний и база испытаний, характеристика образцов	Диаметр (mm)	Высота (mm)	Разруш. усилие (N)	Предел прочн. (MPa)	Модуль упругости (MPa)	Коеф. Пуассона	Примечание
1	2:6	19,6	18,8	10807	35,8	-----	-----	
2	2:9	19,6	18,8	10010	33,2	-----	-----	
Среднее		19,6	18,8	10408	34,5	-----	-----	

Рисунок В.10 – Зразки виготовлено з базальтової мікрофібри. Ступінь наповнення 40% за вагою. $H=d$.



	Вид испытаний и база испытаний, характеристика образцов	Диаметр (mm)	Высота (mm)	Разруш. усилие (N)	Предел прочн. (MPa)	Модуль упругости (MPa)	Коэф. Пуассона	Примечание
1	3:5	20,0	19,8	38407	122	-----	-----	
2	3:6	20,0	19,5	39144	125	-----	-----	
3	3:7	19,9	20,3	38637	124	-----	-----	
Среднее		20,0	19,9	38729	124	-----	-----	

Рисунок В.11 – Зразки виготовлено з базальтової мікрофібри, апретованою сілановою емульсією. Ступінь наповнення 20% за вагою. $H=d$.



	Вид испытаний и база испытаний, характеристика образцов	Диаметр (mm)	Высота (mm)	Разруш. усилие (N)	Предел прочн. (MPa)	Модуль упругости (MPa)	Коеф. Пуассона	Примечание
1	4:5	20,0	18,8	32700	104,1	-----	-----	
2	4:6	20,1	19,7	36733	115,8	-----	-----	
3	4:7	19,9	20,2	34249	110,1	-----	-----	
Среднее		20,0	19,6	34561	110,0	-----	-----	

Рисунок В.12 – Зразки виготовлено з базальтової мікрофібри. Ступінь наповнення 20% за вагою. $N=d$.

ДОДАТОК Г

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ "КБ АЕРОВОТЕКС"

к.т.н., с.н.с., Лауреат Державної премії

у галузі науки і техніки

В.О. Удовенко



"22" березня 2021 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даним актом посвідчується те, що результати кандидатської дисертаційної роботи Зубка Юрія Євгеновича, зокрема базальтова мікрофібра, введена в виробничий процес конструкторського бюро "КБ АЕРОВОТЕКС" з 2011 року.

Базальтова мікрофібра використовується 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 у 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".

ДОДАТОК Г

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ, 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. CO3B5/02, CO3B37/04. U.S.

СІ. С03В5/021, С03В37/04. priority date 21.04.2016, publication date 26.08.2017. 17 р. (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 волокноутворення, 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., Яценко 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., Яценко 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 июня. 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., (Белокураиха, 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. № 201608183; заявл. 25.07.2016; опубл. 10.02.2017, Бюл. №3. 4 с.

17. Теплоізоляційна суміш: пат. 69990 Україна: МПК E04C2/10, E04G15/00. № 201112476; заявл. 24.10.2011; опубл. 25.05.2012, Бюл. №10. 4 с.

18. Теплоізоляційна суміш: пат. 69989 Україна МПК E04C2/10, E04G15/00. № 201112475; заявл. 24.10.2011; опубл. 25.05.2012, Бюл. №10. 4 с.