

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

ІВАНИЦЬКИЙ СТАНІСЛАВ ГЕОРГІЙОВИЧ



УДК 677.4:666.193:666.189.212

**НАУКОВІ ЗАСАДИ ТА РОЗРАХУНКОВІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ
БАЗАЛЬТОВИХ НЕПЕРЕРВНИХ ВОЛОКОН З ПІДВИЩЕНИМИ
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МІЦНОСТІ**

Спеціальність 05.16.06 – Порошкова металургія та композиційні матеріали
Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ.

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

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент **Скачков Віктор Олексійович** професор кафедри металургії Запорізького національного університету МОН України, м. Запоріжжя

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник **Мініцький Анатолій В'ячеславович**, доцент кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України «КПІ імені Ігоря Сікорського» МОН України, м. Київ

Захист відбудеться «12» травня 2021 р. о 14-15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ–142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ – 142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий « 11 » квітня 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 кандидат технічних наук



Хоменко О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В останній час велика увага приділяється перспективним екологічно безпечним композиційним матеріалам, в яких, як армуючий компонент, використовуються базальтові неперервні волокна (БНВ). За високими технічними показниками БНВ поступаються лише дорогим за вартістю вуглецевим та карбідкремнієвим волокнам, а за комплексом властивостей перевершують волокна з синтезованих стеклол. Переваги БНВ ґрунтуються ще і на практично необмеженій сировинній базі – гірських породах з особливим мінералогічним складом, Це обумовлює перспективність використання базальтоволоконних виробів, які мають замінити подібні скловолоконні матеріали в різних галузях. Значний внесок в створення і розвиток технологій виробництва БНВ і матеріалів на їх основі зробили вітчизняні вчені: Д.Д. Джигиріс, М.Ф. Махова, Ю.М. Чувашов, В.П. Сергєєв, Г.Ф. Горбачов, О.М. Ященко та інші.

В літературі порівняно небагато робіт в яких розглядаються гідродинамічні, реологічні і релаксаційні процеси при швидкому охолодженні розплавів силікатних стеклол і базальтів при формуванні волокон. Замало кількісних даних відносно зв'язку між реологічними, теплофізичними та кристалізаційними властивостями базальтових розплавів і умовами формування з них волокон з високою міцністю. Потребує додаткового вивчення вплив умов вироблення і термообробки БНВ на структуру волокон, ступінь їх дефектності і міцність. Недостатньо приділено уваги питанню мінімізації вмісту в волокнах дефектів, зокрема у вигляді кристалів і об'ємних пор, для покращення експлуатаційних властивостей волокон. В зв'язку з цим, перспективне використання елементів теорій в'язкої течії, еволюції дефектів, запропонованих і розвинутих В.В. Скороходом, М.С. Ковальченко, В.Д. Рудь.

Аналіз наукових публікацій свідчить про необхідність проведення комплексних, як експериментальних так і теоретичних, досліджень процесу формування волокон з застосуванням математичного моделювання явищ, які супроводжують процес витягування БНВ. Теоретичні дослідження з використанням чисельних методів не тільки збільшують інформативність експерименту, але й дозволяють вивчати надзвичайно швидкоплинні процеси волокнутворення, які практично неможливо дослідити експериментально. Вивчення складних фізико-хімічних процесів, пов'язаних з кристалізацією та склуванням силікатних розплавів при інтенсивному охолодженні, що супроводжують формування волокон, має важливе наукове і практичне значення.

Актуальність даної роботи пов'язана з завданням по обґрунтуванню умов отримання БНВ з підвищеними показниками міцності і її стабілізації при подальшій експлуатації в конструкційних матеріалах і композитах. Це дасть можливість удосконалити конструкції вузлів вироблення в технологіях виробництва БНВ та забезпечить більшу довговічність матеріалів на їх основі, що має велике практичне значення.

Зв'язок роботи з науковими програмами і темами. Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України та виконана в рамках тем науково-дослідних робіт відомчого замовлення НАН України: 0397U010525

«Дослідження фізико-хімічних властивостей розплавів гірських порід в залежності від їх природи і складу. Вивчення механізму процесу гомогенізації та волокнуутворення з метою одержання базальтових волокон з підвищеним модулем та міцністю», (1997 р.); 0198U004508 «Вивчення аморфно-кристалічної структури, морфології поверхні, дефектності, модуля та міцності базальтових волокон в залежності від складу та умов виготовлення», (1998-2000 р.); 0101U004450 «Дослідження основних реологічних та фізико-хімічних процесів формування структури волокон із розплавів гірських порід», (2001-2003 р.); 0106U002586 «Дослідження фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних силікатних розплавів та змочуваних ними жаростійких сплавів», (2006 р.); 0107U002401 «Дослідження впливу співвідношення оксидів двох та трьох валентного заліза в багатокомпонентних силікатних розплавах на процеси волокнуутворення та фізико-хімічні властивості волокон», (2007 р.); №0108U000246 «Дослідження впливу оксидів кремнію, нікелю та магнію в природних та штучних силікатних системах на процеси волокнуутворення, фізико-хімічні властивості розплавів, волокон та міжфазові процеси взаємодії в багатокомпонентних композиційних системах з метою удосконалення технології виготовлення матеріалів різного функціонального призначення», (2008-2010 р.); 0116U003507 «Розробка неперервних волокон із силікатних систем на основі гірських порід із покращеними формуючими властивостями та підвищеними технічними характеристиками», (2016-2018 р.).

Мета і завдання дослідження.

Метою роботи є аналіз процесу отримання неперервних базальтових волокон, визначення і обґрунтування режимів і умов їх формування, що дозволить підвищити міцність отриманих волокон за рахунок зменшення кількості дефектів у волокні та забезпечити більш стабільні механічні характеристики при їх експлуатації.

Відповідно до поставленої мети сформульовано наступні **завдання**:

1. Проаналізувати сучасні уявлення та матеріалознавчі аспекти впливу різноманітних факторів на характеристики міцності конструкційних силікатних волокон при їх формуванні і експлуатації.

2. Обґрунтувати вибір базальтів України як модельних об'єктів дослідження, із застосуванням стандартних лабораторних методів визначити основні фізико-хімічні властивості їх розплавів і стекол. Провести експериментальне дослідження механічних характеристик та стану поверхні волокон, отриманих з модельних базальтів при різних умовах формування; проаналізувати вплив термообробки на міцність і мікропористу структуру волокон з модельних базальтів.

3. Виконати багатфакторні дослідження з визначення величини витрати в процесі формування волокон з модельних розплавів у широкому інтервалі зміни режимних параметрів; запропонувати емпіричне рівняння витрати розплавів при одержанні волокон.

4. З метою теоретичної оцінки температури й в'язкості розплаву на виході з фільтри виконати чисельне моделювання процесу охолодження розплавів модельних базальтів при їх протіканні через фільтру.

5. Провести дослідження взаємозалежних фізико-хімічних, реологічних і релаксаційних явищ, що супроводжують формування твердого волокна з рідкого розплаву на стадії склування з урахуванням інтенсивності охолодження.

б. Розробити математичну модель формування БНВ і проаналізувати можливості її використання для оцінки впливу фізико-хімічних характеристик базальтових розплавів та режимних параметрів на міцність та розвиток дефектів при формуванні. Визначити умови отримання волокон з підвищеними і більш стабільними показниками міцності.

Об'єкт дослідження – процес формування неперервних волокон з розплавів гірських порід.

Предмет дослідження – вплив фізико-хімічних показників базальтових розплавів, режиму формування і кінетики протікання гідродинамічних, термічних, реологічних та релаксаційних процесів на структурно-механічні властивості неперервного волокна.

Методи дослідження: хімічний аналіз гірських порід; стандартні методи одержання стекл, визначення фізико-хімічних властивостей розплавів (в'язкість, густина, поверхневий натяг, змочування, кристалізаційна здатність) і волокон (діаметр, густина, міцність); акустичні методи (пружність розплавів і волокон); лабораторний однофільерний стенд для досліджень умов формування волокон; оптична мікроскопія з використанням імерсійних рідин, адсорбційно - статичний метод (пориста структура волокон); методи математичного моделювання та чисельні методи розробки прикладних програм, теоретичний аналіз (закономірності волокнутворення, релаксаційні, реологічні, гідродинамічні і термічні процеси при формуванні волокон).

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Отримало подальший розвиток вивчення впливу хімічного складу базальтових порід і стекл на фізико-хімічні властивості їх розплавів (в'язкість, кристалізаційну здатність, поверхневий натяг та ін.). Характеристики розплавів визначають умови формування з них неперервних волокон і, як наслідок, впливають на показники міцності волокон.

2. Вперше експериментально підтверджено і кількісно проаналізовано, що величина міцності неперервного базальтового волокна пропорційна швидкості охолодження розплаву в області склування при отриманні волокон. Вперше показано, що неоднорідність структури волокон, яка визначає їх міцність, залежить від параметрів формування. Умови формування при високих значеннях температури вироблення і швидкості витягування неперервних волокон, рівня розплаву в живильнику зменшують дефектність структури волокон.

3. Встановлено, що при формуванні БНВ поверхневий натяг сприяє «заліковуванню» дефектів у вигляді пор, тоді як розтягуюча напруга обумовлює їх зростання. Тому керування цими процесами за рахунок створення необхідного температурного поля в струмені, з одного боку, і натягом та швидкістю витягування, з іншого, є вагомим важелем підвищення міцності волокон. Вперше встановлено, що значне зниження міцності волокон при термообробці пов'язане з поруватістю волокон та розвитком мікрокристалічної фази в вихідних волокнах, яка оцінюється величиною температурного і часового інтервалів зони кристалізації при їх отриманні.

4. Вперше, на основі багатофакторних експериментальних досліджень встановлено, що витрата базальтових розплавів залежить від діаметра фільери, рівня розплаву в живильнику та температури вироблення волокон і не залежить від

швидкості їх витягування. Запропоновано емпіричні формули розрахунку величини витрати і швидкості течії розплаву в фільтрі, які враховують вплив параметрів формування волокон та реологічних властивостей розплавів. Розрахунковими методами проаналізовано вплив гідродинамічних показників та параметрів формування на особливості охолодження і температуру розплаву на виході фільтри, що визначає температурне поле і перебіг різних процесів в струмені при волокнуотворенні.

5. Вперше запропоновано алгоритм оцінки температурної залежності в'язкості базальтових розплавів в струмені при отриманні волокон за допомогою рівняння Фогеля-Фулчера-Таммана. Вперше запропоновано процедуру визначення температури склування базальтових розплавів з використанням кінетики релаксаційних процесів в зоні формування. Встановлено, що температура склування базальтових розплавів зростає при збільшенні швидкості охолодження, а залежність оберненої температури склування від швидкості охолодження має лінійний характер.

6. Вперше розроблено універсальну математичну модель, що описує гідродинамічні, теплообмінні, реологічні процеси та перетворення в скломасі на всіх стадіях формування БНВ. За допомогою законів реології доведено, що при волокнуотворенні, в області склування, відбувається плавний перехід розплаву базальту із стану ньютонівської в'язкої рідини в стан в'язко-пружного тіла і, далі - в твердий склоподібний стан – волокно. Модель призначена для аналізу впливу фізико-хімічних властивостей розплаву та вихідних параметрів формування на розвиток дефектів, показники міцності волокна, визначення температурної області склування, температурних і часових параметрів зони кристалізації.

Обґрунтованість і достовірність результатів.

Достовірність результатів обумовлено використанням апробованих та сучасних методів експериментальних і теоретичних досліджень, точністю використаних засобів вимірювання, значним обсягом одержаних результатів.

Практичне значення отриманих результатів.

Результати проведених в дисертації комплексних досліджень дозволяють науково обґрунтувати рекомендації по вибору сировини, покращенню управління технологічними параметрами виробництва БНВ з високими і стабільними характеристиками міцності і зменшення в них дефектів. Для забезпечення цього необхідно більш точно контролювати параметри процесу і зону охолодження при формуванні волокон, знизити температурні градієнти по фільтрному полю живильника. Запропоноване в роботі емпіричне рівняння дозволяє розраховувати величину витрати (дебіту) розплавів і оцінювати продуктивність виробництва волокон без проведення додаткових експериментів. Одержані в роботі результати можуть бути застосовані також при удосконаленні існуючого і проектуванні нового технологічного обладнання для виробництва БНВ. Застосування висновків дисертації можуть бути корисними при виробленні та експлуатації базальтоволокнистих композитів і інших виробів та дозволять поліпшити їх довговічність. Матеріали дисертації підтверджено актом впровадження на ТОВ ВКП «Чернівецький завод теплоізоляційних матеріалів» від 18 січня 2021 р. та патентами України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача.

Основні результати дисертаційної роботи отримані особисто автором або за його безпосередньої участі. Проведено аналіз літературних джерел за темою досліджень. Визначення задач досліджень, планування експериментів, створення та апробація математичних моделей, проведення комп'ютерних розрахунків, аналіз та обговорення отриманих результатів, формулювання висновків, підготовка публікацій до друку виконано автором спільно з науковим керівником дисертаційної роботи д.т.н. Штерном М.Б. та за участю керівників наукових тем, к.х.н. Чувашова Ю.М. і д.х.н. Дуднік О.В. та інших. Виконання експериментальних досліджень по отриманню стеклов, розплавів і волокон, а також вивчення їх властивостей проводилося спільно з співробітниками базальтової лабораторії ІПМ НАНУ. Дослідження капілярно-пористої структури волокон адсорбційно-статичним методом проведено спільно з Лобунець Т.Ф.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень за темою дисертації представлені та обговорені на науково-практичних конференціях, тези і доповіді яких опубліковані в матеріалах: I Української конференції «Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем» (Львів, 1993); Науково-практичної конференції «Наукомісткі технології подвійного призначення» (Київ, 1994); Міжнародної науково-технічної конференції «Розвиток технічної хімії в Україні» (Харків, 1995); III Міжнародного Мінського Форуму з проблем тепло- і масообміну (Мінськ, 1996); Міжнародної конференції «Релаксаційні явища конденсованого стану речовин» (Полтава, 1997); II Міжнародної конференції «Проблеми промислової теплотехніки» (Київ, 2001); III Міжнародної конференції «Проблеми промислової теплотехніки» (Київ, 2003); IV Міжнародної конференції «Проблеми промислової теплотехніки» (Київ, 2005); Міжнародного науково-технічного семінару «Нові матеріали та інструменти» (Київ, 2005); Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми енергозберігаючих технологій в АПК» (Київ, 2006); V Міжнародної конференції «Проблеми промислової теплотехніки» (Київ, 2007); Міжнародної конференції «HighMatTech», (Київ, 2007); I Міжнародної конференції «Теоретичні та експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства і машинобудування» (Луцьк, 2007); VI Міжнародної конференції «Матеріали і покриття в екстремальних умовах: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Ялта, 2010); III Міжнародної науково-практичної конференції «Теоретичні та експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства і машинобудування» (Луцьк, 2011); IV Міжнародної науково-практичної конференції «Теоретичні та експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства і машинобудування» (Луцьк, 2013); Міжнародної науково-практичної конференції «Матеріали і покриття в екстремальних умовах: теоретичні і експериментальні основи технологій виготовлення» (Луцьк, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 27 наукових праць: 15 статей у наукових фахових виданнях, з них 12 входять до переліку наукових фахових видань МОН України (2 статті у науковому виданні, яке входить до наукометричної бази даних Web of Science), 10 публікацій за матеріалами доповідей

на науково-технічних конференціях та отримано 2 патенти України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації, переліку умовних скорочень, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків.

Загальний обсяг дисертації складається з **11** авторських аркушів і включає: основний текст дисертації на **7,7** авторських аркушах, **28** таблиць, **48** рисунків, **1** додаток, список використаних джерел із **279** найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено методи досліджень, наведено положення, що визначають наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено дані про апробацію результатів роботи, відомості про публікації автора за темою дисертації.

У **першому розділі** наведено огляд і аналіз літературних джерел. Проведено порівняльний аналіз властивостей базальтових та скляних волокон та можливість їх використання у виробництві композиційних матеріалів. Розглянуті основні принципи технології виробництва БНВ. Особлива увага приділена основним факторам, які впливають на характеристики міцності отриманих волокон, та можливості їх підвищення і стабілізації. Розглянуто вплив кристалізаційної здатності силікатних стекол на структуру волокон і розвиток в них дефектів. Проаналізовано вплив на формування і характеристики міцності волокон фізико-хімічних властивостей силікатних розплавів.

Проведено критичний огляд сучасних моделей формування волокон, їх позитивні якості і недоліки. Розглянуто можливість існуючих моделей адекватно відображати реальні процеси і прогнозувати умови виробництва волокон з високими властивостями міцності. Відзначено, що більшість моделей докладно описує процеси, які протікають на початку струменя розплаву, де скло маса перебуває в рідкому стані. Деякі дослідники застосовують в своїх моделях необґрунтовані граничні умови і спрощення, та не зовсім коректно описують процеси гідродинаміки і теплопереносу в розплавах при витягуванні волокон. Жодна модель не розглядає фізику процесів в області склування при переході розплаву з рідкого в твердий стан.

Висновки по аналізу літературних даних дозволили сформулювати мету і визначити основні завдання дослідження.

Другий розділ присвячено експериментальному дослідженню фізико-хімічних і реологічних властивостей базальтових розплавів та структурно-механічних характеристик одержаних з них волокон. Викладені методики досліджень властивостей розплавів і волокон, опис експериментальних установок та обладнання.

Як модельні об'єкти вибрано базальти Підгірнянського та Берестовецького родовищ України, які відрізняються між собою по хімічному й мінералогічному складу. Кінцева температура і інтервал плавлення базальтів вищі ніж в склі Е, що обумовлено їх мінералогічним складом. Стекла і розплави з модельних базальтів одержували на високотемпературній лабораторній печі за стандартною методикою з витримкою від 3 до 6 годин при температурі гомогенізації 1450 °С. Додатково

одержували стекла з Підгірнянського базальту при витримці до 23 годин при 1450°C, та 2 годин при 1500 °С. За результатами хімічного складу модельних стекол розраховано їх модулі кислотності M_k та в'язкості M_μ .

Проведено вимірювання в'язкості розплавів модельних базальтів на ротаційному високотемпературному віскозиметрі. Встановлено, що розплави Підгірнянського базальту характеризується високою в'язкістю μ_l , від 15,5 Па·с при 1450°C до 180 Па·с при 1250 °С. Розплави Берестовецького базальту відрізняються низькою в'язкістю, $\mu_l(1450 \text{ °C})= 3,6 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $\mu_l(1250 \text{ °C})= 35,4 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Одержано аналітичну залежність $\mu_l = f(T_l)$, яка апроксимує експериментальні дані по в'язкості розплавів модельних базальтів в інтервалі $T_l = 1250 \div 1450 \text{ °C}$, в формі рівняння Арреніуса-Ейрінга:

$$\mu_l = \mu_0 \exp\left(E_\mu / \tilde{R}T_l\right). \quad (1)$$

Розраховані константи μ_0 і енергія активації в'язкої течії E_μ розплавів базальтів.

Кристалізаційна здатність розплавів базальтів оцінювалась по температурі верхньої межі кристалізації $T_{\text{ВГК}}$ методом загартування. Розплави Берестовецького базальту мають більше значення $T_{\text{ВГК}}=1275 \text{ °C}$ в порівнянні з розплавами Підгірнянського базальту ($T_{\text{ВГК}}=1240 \text{ °C}$). Кристалізаційні властивості розплавів базальтів, зокрема $T_{\text{ВГК}}$ значно вищі чим розплавів скла типу Е ($T_{\text{ВГК}}=1130 \text{ °C}$).

Проведено вимірювання поверхневого натягу σ розплавів модельних базальтів методом максимального тиску міхура в інтервалі температур $T_l=1300 \div 1450 \text{ °C}$ і встановлено, що при зниженні T_l значення σ зростають. Запропоновано емпіричне рівняння, яке апроксимує експериментальні дані по σ в дослідженому інтервалі T_l та екстраполяцію залежності $\sigma = f(T_l)$ в область низьких температур.

Змочувальна здатність розплавів модельних базальтів визначалась методом «лежачої» краплі за допомогою високотемпературного мікроскопа при $T_l=1250 \div 1350 \text{ °C}$. Для розплавів базальтів залежність зміни крайового кута змочування θ_m платино-родієвої пластини від температури сильно виражена, на відміну від розплавів скла Е. При підвищенні T_l від 1250 до 1350°C, θ_m знижується, відповідно, змочувальна здатність, яка характеризує ступінь адгезії базальтових розплавів до поверхні пластини, різко зростає. Коефіцієнт адгезії σ_{ad} пов'язаний з σ співвідношенням Юнга-Дюпре: $\sigma_{ad} = -\sigma \cos \theta_m$. При $T_l=1350 \text{ °C}$, спостерігається практично повне змочування пластини розплавами обох базальтів, а $\sigma_{ad}(T_l) = -\sigma(T_l)$.

Густина розплавів базальтів ρ_l в інтервалі $T_l=1300 \div 1450 \text{ °C}$ визначалась методом гідростатичного зважування платинової кульки. Величини ρ_l модельних розплавів при $T_l=1450 \text{ °C}$ складають, для Підгірнянського базальту, 2520 кг/м³, для Берестовецького - 2608 кг/м³ й при зниженні T_l до 1300°C збільшуються лінійно на 1 ÷ 1,5%. Модуль пружності розплавів модельних базальтів K_{el} розраховувався по

даним ρ_l та швидкості звуку c_{ac} , яка визначалась акустичним імпульсним методом. Показано, що при підвищенні T_l в інтервалі $1300 \div 1450^\circ\text{C}$ збільшується модуль K_{el} .

Визначення модуля Юнга K_Y проводилося для волокон з $d_e = 9 \div 12$ мкм, а його значення розраховувалося по даним швидкості звуку в волокнах, яка визначалась неруйнівним акустичним методом і густини волокон ρ_e , що розраховувалась по результатам зважування фіксованих відрізків волокон на торсійних вагах та вимірюванні діаметру волокон d_e на мікроскопі. Не виявлено залежності K_Y від параметрів формування. У волокон з Берестовецького базальту $K_Y = 84,7$ ГПа, а з Підгірнянського - $K_Y = 81,4$ ГПа. У неперервних волокон зі скла Е - $K_Y = 70,6$ ГПа.

Міцність волокон на розрив визначалась на динамометрі вагового типу по ГОСТ 6943.5-71 і розраховувалась по формулі: $\Pi_e = 4P/\pi d_e^2$, де P - розривне навантаження. В таблиці 1 приведені результати міцності на розрив Π_e волокон з $d_e = 7 \div 12$ мкм, що витягнуті з розплавів модельних базальтів при різних температурах вироблення T_{l0} на фільерах з діаметрами d_ϕ .

Таблиця 1 - Міцність неперервних волокон з розплавів модельних базальтів, отриманих при різних умовах формування

Рівень розплаву H , мм	Діаметр волокон d_e , мкм	Міцність волокон Π_e , ГПа	Рівень розплаву H , мм	Діаметр волокон d_e , мкм	Міцність волокон Π_e , ГПа
Температура вироблення волокон, T_{l0} , $^\circ\text{C}$					
1450			1400		
Берестовецький, $d_\phi = 1,8$ мм					
50 \pm 5	9	2,20	50 \pm 5	7	2,07
	12	1,85		9	1,84
20-35	7	2,04	20-35	12	1,74
	9	1,95		7	1,69
	12	1,82		9	1,54
Підгірнянський базальт, $d_\phi = 1,8$ мм					
50 \pm 5	7	2,02	50 \pm 5	7	1,87
	9	1,86		9	1,78
	12	1,57		12	1,45
Підгірнянський базальт, $d_\phi = 2,2$ мм					
50 \pm 5	9	2,0	50 \pm 5	9	1,54
	12	1,87		12	1,26
20-35	9	1,88	20-35	9	1,32
	12	1,72		12	1,19

Встановлено, що для волокон, отриманих з обох базальтів значення P_g найбільші при високих T_{l0} , H та малих d_g . Для волокон, що отримані з Підгірнянського базальту також відмічається певний вплив d_ϕ на величину P_g . Міцність волокон P_g з однаковим діаметром d_g , що отримані з розплаву Берестовецького базальту, на 10÷15 % вище, чим у волокон з розплаву Підгірнянського базальту при тих же значеннях T_{l0} і H .

Проведені додаткові дослідження міцності волокон з $d_g = 9$ мкм, витягнутих при $d_\phi = 2,2$ мм і високих H з розплавів Підгірнянського базальту, які отриманні при збільшеному часі або температурі гомогенізації (витримки) розплаву. Також вивчався вплив примусового охолодження підфільерної зони при формуванні волокон на показники їх міцності. Результати досліджень представлені в таблиці 2.

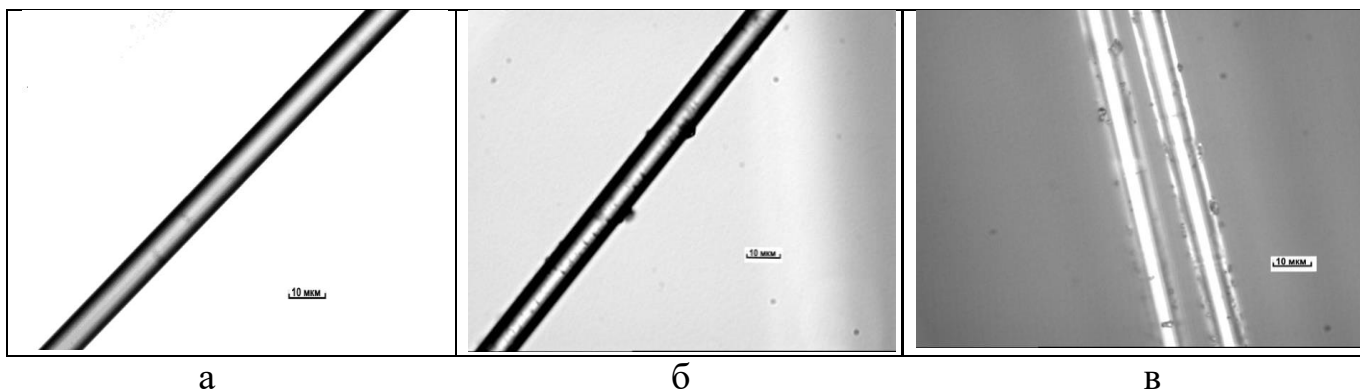
Таблиця 2 – Залежність міцності волокон діаметром $d_g = 9$ мкм витягнутих з розплаву базальту ($d_\phi = 2,2$ мм, високі значення H) від умов одержання стекл.

Назва базальту	Температура гомогенізації розплаву, °С	Час гомогенізації розплаву, годин	Температура вироблення волокон, T_{l0} °С	Міцність волокон, P_g , ГПа
Підгірнянський	1450	5	1450	2,00
			1400	1,54
		14	1450	2,15
			1400	1,92
		23	1450	2,14
			1400	1,88
	10	1450*	2,25	
	1500	2	1450	1,95

* - примусове охолодження підфільерної зони.

З табл. 2 видно, що міцність волокон, витягнутих з розплаву, який витримували 14 годин при 1450 °С, склала (при $T_{l0} = 1450$ °С $P_g = 2,15$ ГПа, при $T_{l0} = 1400$ °С, $P_g = 1,92$ ГПа), що значно більше міцності волокон, витягнутих з розплаву, який отримано по стандартній методиці (при $T_{l0} = 1450$ °С $P_g = 2$ ГПа і при $T_{l0} = 1400$ °С $P_g = 1,54$ ГПа). Подальше підвищення часу гомогенізації розплаву до 23 годин не призвело до ще більшого підвищення міцності. Підвищення температури гомогенізації до 1500 °С і зменшення часу витримки до 2 години дозволило отримати з цього розплаву волокна з показниками міцності як і у волокон з розплавів, отриманих при стандартних умовах. Найбільший показник міцності (при $T_{l0} = 1450$ °С $P_g = 2,25$ ГПа) зафіксовано у волокон, отриманих з розплавів, що витримували 10 годин при 1450 °С та при формуванні яких було застосовано примусове охолодження підфільерної зони.

Проведені дослідження мікроструктури поверхні неперервних волокон, витягнутих з модельних базальтів, методом оптичної мікроскопії в імерсійному середовищі на мікроскопі “Olympus VX60” в прямому та відбитому світлі. На рис. 1 представлено мікроструктури поверхні волокон з Підгірнянського базальту при різних параметрах формування. З рис. 1 (а) видно, що поверхня волокон, отриманих при високих значеннях температури вироблення ($T_{l0} = 1450$ °С) і рівня розплаву в живильнику ($H = 45 \div 55$ мм) рівна і однорідна. При зниженні температури вироблення ($T_{l0} = 1400$ °С) і тих же значеннях H , спостерігається більш виразна дефектна структура поверхні волокна (рис.1 (б)).

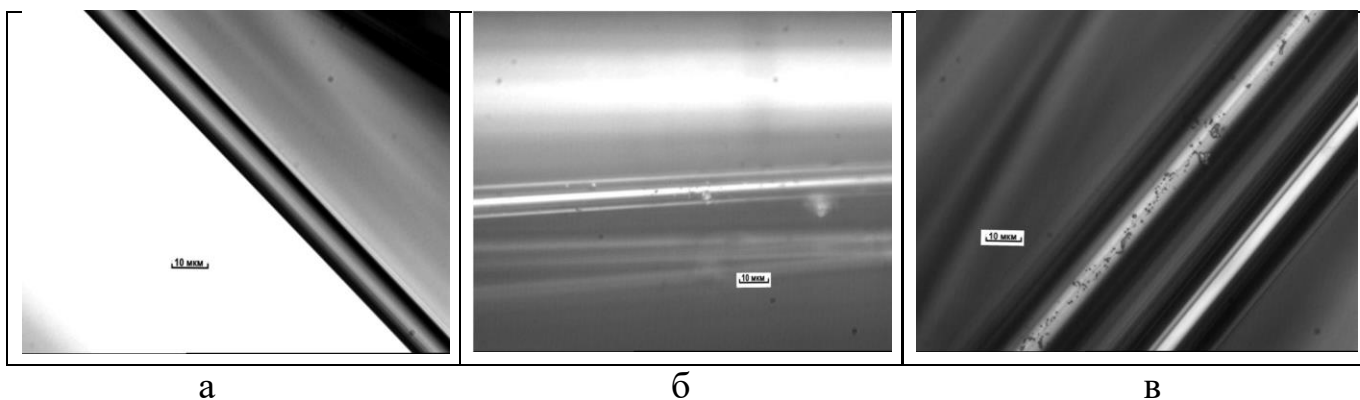


а) $T_{l0} = 1450$ °С, високі H ; б) $T_{l0} = 1400$ °С, високі H ; в) $T_{l0} = 1400$ °С, низькі H .

Рис. 1 – Мікроструктура поверхні волокон з Підгірнянського базальту при $d_e = 9$ мкм, $d_\phi = 2,2$ мм

На волокнах, вироблених при $T_{l0} = 1400$ °С і мінімальних рівнях ($H = 20 \div 35$ мм) спостерігається велика кількість дефектів різного типу.

На рис. 2 представлені мікроструктури поверхні волокон, отриманих з розплавів Берестовецького базальту. При $T_{l0} = 1450$ °С, $H = 45 \div 55$ мм і високих v_e поверхня волокна гладка, без видимих дефектів (рис.2 (а)). При $T_{l0} = 1400$ °С і високих H по всій поверхні волокна спостерігаються дефекти (рис. 2 (б)).



а - $T_{l0} = 1450$ °С, високі H ; б - $T_{l0} = 1400$ °С, високі H ; в - $T_{l0} = 1400$ °С, низькі H .

Рис. 2 – Мікроструктура поверхні волокон з Берестовецького базальту при $d_e = 9$ мкм, $d_\phi = 1,8$ мм.

Найбільша кількість різноманітних дефектів на поверхні волокна спостерігається при $T_{l0} = 1400$ °С і низьких рівнях H (рис. 2 (в)).

Аналіз мікроструктури поверхні неперервних волокон, отриманих з модельних базальтів можуть свідчити про наявність кристалічної фази, тріщин та циліндричних пустот (пор), причому концентрація дефектів залежить від параметрів формування волокон: температури вироблення T_{l0} , рівня розплаву H і швидкості v_g .

Проведена термообробка на повітрі волокон з $d_g = 9 \pm 1$ мкм отриманих з модельних базальтів. Вихідні волокна піддавали тепловій обробці по 15 хвилин в інтервалі температур $200 \div 700$ °С. Результати цих досліджень представлені в табл. 3. Для Берестовецького базальту, починаючи з 500 °С має місце різке зменшення значення P_g , а при 600 °С міцність волокон складала всього 22 % від початкової. Зниження значень P_g з Підгірнянського базальту при цих температурах обробки не таке значне і стає суттєвим лише після термообробки волокон при 700 °С.

Таблиця 3 - Залежність міцності волокон з базальтів від температури обробки.

Волокно з модельного базальту	Початкові значення міцності P_g , МПа	Температура обробки, °С					
		200	300	400	500	600	700
		Міцність P_g , МПа					
Берестовецький	2140	2010	1780	1750	1000	480	-
Підгірнянський	1800	1800	1620	1338	1220	1022	617

Вивчення капілярно - пористої структури волокон з $d_g = 10 \pm 2$ мкм отриманих з Підгірнянського базальту при $T_{l0} = 1450$ °С і $T_{l0} = 1400$ °С виконувалося статичним об'ємним методом. Розраховані по теорії ВІН питомі об'єми і поверхні мезопор, сумарний питомий об'єм пор і значення поруватості волокон представлені в табл. 4. Встановлено, що об'єми структурних несущальностей розподіляються переважно в області мезопор при діаметрах до 10 нм (нанотонка структура). В волокнах, отриманих при $T_{l0} = 1400$ °С величини питомих об'ємів, поверхні і поруватість в 2÷4 рази більше, чим в волокнах що формувалися при $T_{l0} = 1450$ °С.

Для вихідних волокон, отриманих при $T_{l0} = 1450$ °С і термооброблених при умовах, що описані вище проведені дослідження капілярно-пористої структури. Результати для температур обробки 200 і 700 °С представлені в табл. 4. Після термообробки при 200 °С в волокнах спостерігається збільшення в 1,5÷3 рази значень питомих об'ємів і поверхні пор, а також поруватості. При підвищенні температури обробки волокон до 700 °С спостерігаються суттєве збільшення цих показників приблизно в 3÷4,5 рази в порівнянні з вихідними зразками. При збільшенні температури обробки різко зростає величина максимумів об'ємів пор при певних діаметрах в області нанотонкої структури.

За допомогою адсорбційно-структурного методу показано, що базальтові неперервні волокна, одержані в лабораторних умовах, мають пори, причому їх розмір і кількість залежить від температур вироблення і термообробки.

Таблиця 4- Результати дослідження пористої структури волокон.

Температура вироблення T_{l0} , обробки	Сумарний питомий об'єм пор	Пористість волокон, θ	Питомий об'єм мезопор	Питома поверхня мезопор
	10^{-4} , $\text{см}^3/\text{г}$	10^{-4}	10^{-4} , $\text{см}^3/\text{г}$	$\text{м}^2/\text{г}$
Вихідне волокно, $T_{l0} = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$	7,9	21,38	2,33	0,208
Вихідне волокно, $T_{l0} = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$	32,9	88,88	6,20	0,396
Волокно ($T_{l0} = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$), термооброблене при $200 \text{ }^\circ\text{C}$	25,1	69,03	4,68.	0,308
Волокно ($T_{l0} = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$), термооброблене при $700 \text{ }^\circ\text{C}$	35,1	98,17	8,71	0,691

В третьому розділі представлено опис лабораторного стенда і методик по вивченню умов формування волокон і визначенню витрат розплавів через фільтру. Досліджені гідродинамічні і термічні параметри течії розплавів базальтів в фільтрі і визначена температура і градієнт температури на виході фільтру.

Експериментальні дослідження закономірностей формування БНВ проводилися на однофільтрній лабораторній установці (рис. 3). Умовою волокноутворення при заданій T_{l0} є стабільне витягування волокна без обриву на протязі 30 хвилин. Визначення впливу кожного з основних режимних параметрів на механізм волокноутворення та на величину масової витрати силікатних розплавів через фільтру G_m проводилось з використанням багатофакторного аналізу шляхом зміни одного з параметрів при стабілізації інших на заданому рівні.

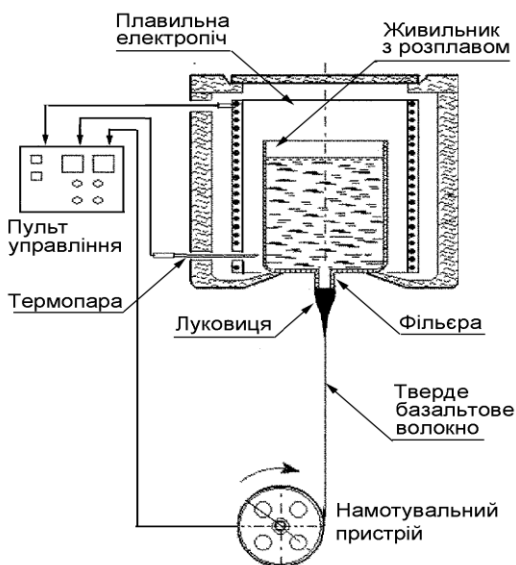


Рис. 3 - Лабораторний стенд для вивчення процесів отримання неперервного волокна з силікатних розплавів .

Встановлено, що для малов'язкого розплаву Берестовецького базальту стабільне витягування неперервного волокна з заданим d_e виявилось можливим лише на фільтрах з $d_\phi = 1,8 \text{ мм}$ в температурному інтервалі вироблення волокон $\Delta T_{l0} = 1400 \div 1450 \text{ }^\circ\text{C}$. Для в'язкого розплаву Підгірнянського базальту на фільтрах з $d_\phi = 1,8 \text{ мм}$ $\Delta T_{l0} = 1390 \div 1450 \text{ }^\circ\text{C}$. При збільшенні d_ϕ до $2,2 \text{ мм}$ ΔT_{l0} розширився до $1370 \div 1450 \text{ }^\circ\text{C}$.

При цьому збільшується G_m і для отримання волокна з тим же d_e , що і на фільтрі з $d_\phi = 1,8$ мм, необхідно збільшувати v_e . Але подальше збільшення d_ϕ призводило до нестабільного режиму вироблення волокон. Для досліджень використовуються тиглі з $d_\phi = 1,8$ і $d_\phi = 2,2$ мм та постійною довжиною $L_\phi = 3$ мм. Визначено вплив фізико-хімічних властивостей розплавів на умови формування з них волокон. Вузкий інтервал вироблення волокон з стекел базальтів ($\Delta T_{l0} = 50 \div 80$ °C), у порівнянні зі склом Е ($\Delta T_{l0} = 130$ °C), пояснюється більш високими значеннями $T_{\text{ВГК}}$ та низькими μ_l/σ у розплавів базальтів. В інтервалі ΔT_{l0} для Берестовецького базальту параметр $\mu_l/\sigma = 10 \div 20$ Па·с·м/Н, тоді як для Підгірнянського базальту $\mu_l/\sigma = 42 \div 105$ Па·с·м/Н. Для скла Е значення $\mu_l/\sigma = 300 \div 400$ Па·с·м/Н.

У виробництві БНВ важливо прогнозувати дебіт (витрати) в залежності від технологічних умов протікання процесу без проведення додаткових експериментів.

Експериментальні дослідження по визначенню G_m проводилися в інтервалах вироблення волокон з розплавів модельних базальтів в широкому інтервалі зміни рівня $H = 20 \div 60$ мм, швидкості витягування $v_e = 1 \div 50$ м/с та діаметрів волокон $d_e = 7 \div 50$ мкм. Показано, що величини G_m становили: для Підгірнянського базальту від 2,2 до 11 мг/с, для Берестовецького базальту від 4,2 до 22 мг/с. Відносна похибка виміру G_m не перевищує 10 %. Доведено неправомочність застосування класичної формули Пуазейля-Гагена для оцінки G_m . Одержані експериментальні дані по G_m розплавів обох базальтів при всіх режимних параметрах, виявилися у 3,5 \div 4,5 разів менші за ті, що розраховані по класичній формулі. На основі проведеного аналізу встановлено, що для більш точної оцінки G_m необхідно враховувати гідравлічний опір на вході фільтри, а на виході фільтри – вплив капілярного тиску, який в свою чергу компенсується дією сили натягу з боку намотувального пристрою. Запропоновано емпіричну формулу по визначенню витрати розплавів в досліджених інтервалах режимних параметрів:

$$G_m = \frac{\pi R_\phi^4 \rho_l^2 g H}{\mu_{l0} (75 R_\phi + 8 L_\phi)} \quad (2)$$

Значення μ_{l0} визначаються по аналітичній залежності $\mu_l = f(T_l)$ у формі рівняння (1), що апроксимує експериментальні дані. Порівняння одержаних експериментальних даних по G_m для модельних розплавів та результати розрахунків G_m по рівнянню (2), показало, що ця емпірична формула досить точно описує експериментальну залежність G_m від H при різних значеннях d_ϕ в інтервалі температур вироблення ΔT_{l0} для обох модельних базальтів.

Встановлено, що при всіх формування величина G_m не залежить від швидкості витягування v_e і призводить тільки до зміни діаметра d_e .

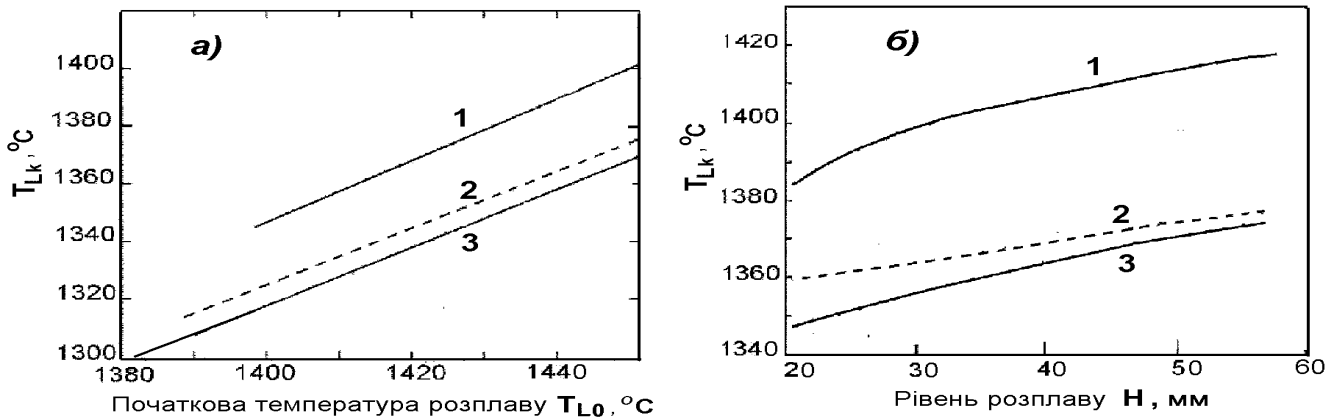
Визначення температури розплаву на виході з фільтри T_{lk} шляхом вимірів пов'язано з відомими труднощами. Тому, для вирішення задачі теоретичного

розрахунку величини T_{lk} розроблено математичну модель, що описує теплообмін потоку розплаву з оточуючим повітрям через стінку фільери. Гідродинамічні умови проходження розплаву через фільеру визначаються швидкістю розплаву в фільері $v_l = 4G_m / \rho_l \pi d_\phi^2$, усередненій по перерізу каналу. На основі балансу аксіальних і радіальних теплових потоків у стінці фільери та в базальтовому розплаві отримано систему звичайних диференціальних рівнянь другого порядку:

$$\frac{d^2 T_l}{dz^2} = \frac{\rho_l c_l v_l}{\lambda_l} \cdot \frac{dT_l}{dz} + \frac{2\alpha_{lw} \cdot (T_l - T_w)}{\lambda_l \cdot R_\phi}, \quad (3)$$

$$\frac{d^2 T_w}{dz^2} = \frac{2 \cdot [R_\phi \alpha_{lw} + 2R_w (\alpha_{wac} + \alpha_{war})] \cdot (T_w - T_a)}{\lambda_w (R_w^2 - R_\phi^2)}. \quad (4)$$

де $T_w(z)$ - це зміна температури в стінці фільери, $T_l(z)$ - в розплаві, в напрямку течії розплаву z , T_a - температура повітря, c_l, ρ_l - теплоємність і густина розплаву, теплопровідність розплаву λ_l , фільери λ_w ; $R_\phi = d_\phi / 2$ - внутрішній і R_w - зовнішній радіуси, а $\delta = R_w - R_\phi$ - товщина стінки фільери. В роботі приведені дані конвективних коефіцієнтів тепловіддачі на границі розплав-стінка α_{lw} , стінка-повітря α_{wac} , розплав-повітря α_{lac} і відповідні радіаційні коефіцієнти тепловіддачі α_{war} та α_{lar} , та граничні умови I і II роду на вході і виході фільери. Розв'язання рівнянь (3) і (4) проводилося методом Рунге-Кутта. Розраховано $T_l(z)$ і визначено температуру на виході з фільери T_{lk} . На рис. 4 показано залежності $T_{lk} = f(T_{l0})$ і $T_{lk} = f(H)$ на яких показано, що T_{lk} суттєво залежить від реології і складу розплавів базальтів, а також і від параметрів формування - T_{l0} і H .



1 - Розплав Берестовецького базальту; 2 - розплав Підгірнянського базальту ($d_\phi = 1,8$ мм); 3 - розплав Підгірнянського базальту ($d_\phi = 2,2$ мм).

Рис. 4 – Вплив початкової температури T_{l0} при $H = 50$ мм (а) і рівня розплаву в тиглі H при $T_{l0} = 1450$ °С (б) на температуру розплаву на виході з фільери T_{lk} .

Четвертий розділ присвячено аналітичним дослідженням реологічних характеристик і поведінки скломаси модельних базальтів в області склування і твердіння при швидкому охолодженні та значній напрузі. Значення фізичних величин в усіх рівняннях приведені в системі СІ. При формуванні волокон μ_l зростає на 5-6 порядків. Показано непридатність рівняння (1), та складність експериментального визначення $\mu_l = f(T_l)$. Для оцінки в'язкості розплавів і стекел при низьких температурах застосовуються переважно аналітичні методи розрахунку, зокрема рівняння Фогеля-Фулчера-Таммана (ФФТ):

$$\ln \mu_l = A + B/(T - T_0), \quad (5)$$

де константи A , B і T_0 визначаються з експерименту. Запропоновано методику застосування рівняння ФФТ для оцінки μ_l при $T_l < T_{\text{вгк}}$. Аналіз експериментальних даних $\mu_l = f(T_l)$ синтезованих силікатних стекел для $\mu_l = 10^1 \div 10^{12}$ Па·с показав, що нахил кривих $\lg \mu_l = f(1/T_l)$ в області $\mu_l > 10^5$ Па·с майже однаковий. На основі експериментальних даних по в'язкості модельних розплавів в інтервалі $T_l = 1250 \div 1450^\circ\text{C}$ побудовано залежності $\lg \mu_l = f(1/T_l)$. В область низьких температур ($T_l < 1250^\circ\text{C}$) ці залежності екстраполювалися таким чином, щоб їх нахил наближався до нахилу експериментальної залежності $\lg \mu_l = f(1/T_l)$ для синтезованих стекел. Методом інтерполяційних розрахунків були отримані константи рівняння (5). Після введення позначення $A = \ln \tilde{\mu}_0$ рівняння (5) перетвориться в залежність $\mu_l = f(T_l)$ в явному вигляді:

$$\mu_l = \tilde{\mu}_0 \cdot \exp[B/(T_l - T_0)], \quad (6)$$

Отримано емпіричні залежності $\mu_l = f(T_l)$ у формі (6) в інтервалі зміни в'язкості $\mu_l = 10^1 \div 10^{11}$ Па·с. Для розплаву Підгірнянського базальту вона має вигляд:

$$\mu_l = 3,7 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{10180}{T_l - 757}\right). \quad (7a)$$

Для розплаву Берестовецького базальту, відповідно, $\mu_l = f(T_l)$ має вигляд:

$$\mu_l = 4,9 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{8630}{T_l - 762}\right). \quad (7b)$$

В рідкому розплаві значенню T_l відповідає рівноважна молекулярна структура і тривалість її встановлення - час релаксації $\bar{\tau}_{rel}$. При цьому, зниження T_l відбувається з *рівноважною швидкістю охолодження* $Q_{eq} = (dT_l/d\bar{\tau}_{rel})_{eq}$. Величина $\bar{\tau}_{rel} = f(T_l)$ зростає, і при умові $T_l = T_{gl}$ структура перестає бути рівноважною. В процесі формування волокна в вузькій області склування $T_{gl2} \div T_{gl1} = 20 \div 30^\circ\text{C}$ відбувається структурне склування - перехід скломаси із стану текучої в'язкої рідини в стан твердого тіла. Температуру склування визначаємо як $T_{gl} = T_{gl1}$. Для знаходження T_{gl}

необхідно визначити температурні залежності Q_{eq} і Q_{dr} - дійсної швидкості охолодження. В дисертації проведена оцінка $\bar{\tau}_{rel} = f(T_l)$ та $Q_{eq} = (dT_l/d\tau_{rel})_{eq} = f(\tau_{rel}(T_l))$ з врахуванням теоретичних висновків про те, що релаксаційні процеси у рідині безпосередньо пов'язані зі зміною її в'язкості. Виходячи з цього, температурну залежність $\bar{\tau}_{rel}$ для модельних розплавів представимо в наближенні рівняння (6):

$$\bar{\tau}_{rel}(T_l) = \tilde{\tau}_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T_l - T_0}\right), \quad (8)$$

де $\tilde{\tau}_0 = \text{const}$ - невизначений коефіцієнт. Відповідно, $Q_{eq} = f(T_l)$ буде мати вигляд:

$$Q_{eq} \equiv \left(\frac{dT}{d\bar{\tau}_{rel}}\right)_{eq} = -\frac{(T_l - T_0)^2}{B \cdot \bar{\tau}_{rel}(T_l)}. \quad (9)$$

Для знаходження $\tilde{\tau}_0$ в роботі було проведено врахування також механічної релаксації при витягуванні і в'язко-пружний стан скломаси в області склування. В результаті чого запишемо вираз $\tilde{\tau}_0 = 2,5 \cdot \tilde{\mu}_0 / K_Y$. Після підстановки $\tilde{\tau}_0$ в рівняння (8) і розкриття $\bar{\tau}_{rel} = f(T_l)$ в рівнянні (9) отримаємо остаточно залежність $Q_{eq} = f(T_l)$:

$$Q_{eq} = -\frac{(T_l - T_0)^2}{B \bar{\tau}_{rel}(T_l)} = -\frac{K_Y}{2,5B\tilde{\mu}_0} \frac{(T_l - T_0)^2}{\exp[B/(T_l - T_0)]}. \quad (10)$$

Швидкість охолодження сферичної краплі розплаву радіусом R_{dr} з початковою температурою T_{l0} на повітрі з температурою $T_a = \text{const}$ визначається за формулою:

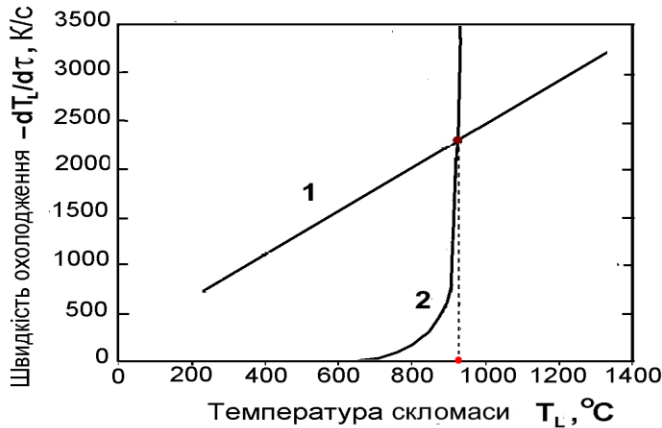
$$Q_{dr} \equiv d\bar{T}_l/d\tau = -3\lambda_a(\bar{T}_l - T_a) \cdot \text{Nu} / 2\rho_l c_l R_{dr}^2, \quad (11)$$

де \bar{T}_l - середня температура краплі, ρ_l , c_l - константи, λ_a - теплопровідність повітря, Nu - число Нуссельта. З рівняння (11) випливає, що $Q_{dr} = f(T_l)$ можна задавати величиною R_{dr} і значенням числа Nu , яке характеризує інтенсивність охолодження краплі розплаву повітрям.

Процедуру визначення T_{gl} розглянемо на прикладі Підгірнянського базальту з відповідними значеннями ρ_l , c_l розплаву і K_Y волокна. На рис. 5 представлено залежність $Q_{eq} = f(T_l)$, яка розрахована за рівнянням (10) з константами рівняння (7а) та залежність $Q_{eq} = f(T_l)$, що розрахована за рівнянням (11) при $T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$ і $T_a = 20^\circ\text{C}$, значенні $R_{dr} = 110$ мкм і $\text{Nu} = 2$ (нерухоме повітря). Точка перетину кривих $(dT/d\tau)_{dr}$ і $(dT/d\tau)_{eq}$ визначає температуру T_{gl} розплаву даного базальту (рис. 5).

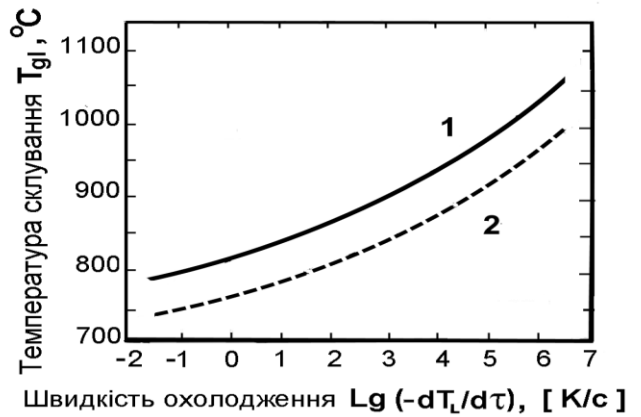
На рисунку 6 представлено залежності $T_{gl} = f(\lg Q_{dr})$ для розплавів Підгірнянського та Берестовецького базальтів, розраховані по описаній процедурі. З рис. 6 видно, що значення T_{gl} тим більші, чим вище Q_{dr} .

При аналізі реологічного стану базальтових розплавів в області склування, за допомогою законів реології доведено, що кінцевий процес волокноутворення можна описувати в наближенні моделі Кельвіна-Фойхта, яка коректно описує ізотермічну деформацію в'язко-пружного *непластичного* тіла. Слід зазначити, що хоча інтервал ($T_{gl2} \div T_{gl1}$) і вузький, але процеси, що проходять в ньому все ж не можна вважати повністю ізотермічними. Враховуючи це, можна зробити лише якісну оцінку перетворення текучої скломаси силікату у тверде волокно в області склування.



1 - $Q_{dr} = f(T_L)$, 2 - $Q_{eq} = f(T_L)$.

Рис. 5. - Залежності швидкості охолодження розплаву Підгірнянського базальту. Оцінка величини T_{gl} .



1 - Підгірнянський, 2 - Берестовецький.

Рис. 6. - Залежність температури склування від швидкості охолодження розплавів базальтів.

П'ятий розділ присвячено принципу розробки математичної моделі формування неперервного волокна з силікатних розплавів, яка базується на результатах експериментальних і аналітичних досліджень, наведених в попередніх розділах. Приведені результати розрахунків основних параметрів струменю, включаючи розтягуючу напругу, при різних умовах формування волокон.

В матмоделі застосовано наступні припущення: 1) поперечний переріз струменя має форму круга; 2) гідродинаміка течії струменя розглядається в 1-D наближенні, вектор швидкості має лише осьову складову $\vec{v}_j(z)$; 3) розподілення температури в струмені $T_j(z, r)$ описується в 2-D наближенні – в осьовому z і радіальному r напрямках; 4) параметри розплаву ρ_l , c_l , λ_l та розтягуюча сила F_{str} - постійні по довжині струменя; 5) Впливом гравітаційних сил і силою тертя струменя з повітрям можна знехтувати; 6) В області температур $T_j > T_{gl}$ скломаса перебуває в стані нестисливої в'язкої рідини, при $T_j \approx T_{gl}$ скломаса веде себе як в'язко-пружне тіло, а при $T_j < T_{gl}$ як тверде тіло.

З врахуванням цього була представлена система основних рівнянь моделі. Представимо універсальне рівняння руху, в якому застосовано рівняння Кельвіна-Фойхта в формі:

$$p_{str} = K_{el} \cdot \varepsilon + \mu_l \left(\frac{dv}{dz} \right) \quad (12)$$

До початку процесу склування об'ємна деформація $\varepsilon = \Delta V/V \cong 0$ і роль модуля пружності K_{el} в рівнянні (12) практично нікчемна. При цьому відбувається деформація розплаву - зміна форми струменя і зростання площі його поверхні, що пов'язане із сукупною дією розтягуючого напруження p_{str} , пружного (капілярного) тиску $p_{\sigma} = 2\sigma/R_j$ і в'язкого напруження p_{μ} . В області склування при деформуванні в'язко-пружного тіла зростає $\varepsilon = \Delta V/V$, виконується умова $\frac{2\sigma}{R_j} \ll K_{el} \cdot \varepsilon$. У твердому стані, у відсутності дії в'язкого напруження, рівняння (12) перетворюється у рівняння Гука. З урахуванням цього, представимо універсальне рівняння руху у формі:

$$\frac{d^2 v_z}{dz^2} = \frac{1}{\eta_l(z)} \left[v_z + \left(\frac{\sigma(z)}{R_j(z)} + K_{el} \right) \frac{1}{\rho_l v_z} - \frac{F_{str}}{G_m} \right] \frac{dv_z}{dz}, \quad (13)$$

де $\eta_l(z) = \mu_l(z)/\rho_l$ - кінематична в'язкість скломаси; F_{str} - сила натягу волокна. При $T_j > T_{gl}$ рівняння (13) приймає вид одномірного рівняння Нав'є - Стокса. При $T_j \approx T_{gl}$, тобто в вузькій області $T_{gl2} \div T_{gl1}$ рівняння (13) описує в'язко-пружний перехід в припущенні моделі Кельвіна-Фойхта. Величина K_{el} при $T_l = T_{gl1}$ починає зростати по асимптоті і в кінці зони склування ($T_l = T_{gl2}$) досягає значення K_Y волокна. В області $T_j \leq T_{gl2}$ рівняння (13) описує рух волокна, де $K_{el} = K_Y = \text{const}$.

Рівняння енергії записується у загальному вигляді:

$$\rho_l c_l v_z \frac{\partial T_l}{\partial z} = \lambda_l \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_l}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T_l}{\partial z^2} \right]. \quad (14)$$

Рівняння руху (13) необхідно вирішувати разом з рівнянням енергії (14) і визначати $\sigma(T_l)$ і $\mu_l(T_l)$. Початкові умови для рівнянь (13) і (14) визначаються з моделі фільтри, розглянутій в розділі 3. Для вирішення рівняння (14) з врахуванням припущення 3 використовується принцип методу кінцевих елементів, який описаний в дисертації. Одержано, зокрема, формули для розрахунку тепловіддачі від поверхні струменя в повітря в кожному елементі Δz , що дозволяє оцінити швидкість охолодження струменя по його довжині $dT_j/dt = f(z)$. Для визначення $\sigma(T_l)$ і $\mu_l(T_l)$ рівняння (13) і (14) вирішуються разом. Систему рівнянь моделі завершує рівняння нерозривності:

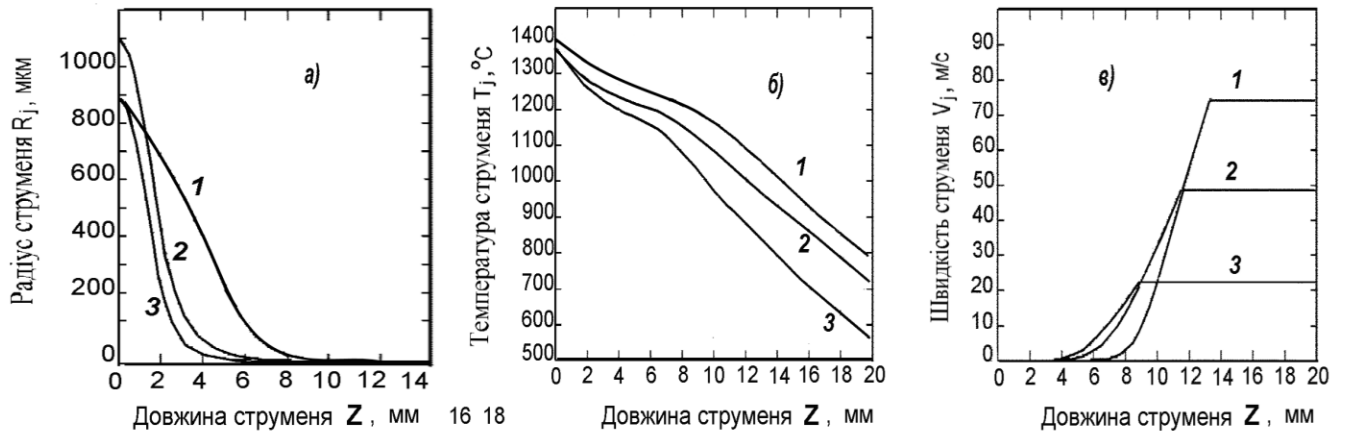
$$\rho_l v_j(z) \cdot \pi R_j^2(z) = G_m = \text{const}. \quad (15)$$

Розв'язання системи рівнянь (13) - (15) проводилося методом Рунге-Кутта.

За допомогою матмоделі, при заданих T_{l0} , H , d_{ϕ} , d_e визначається багато параметрів струменя в залежності від відстані z або від часу τ . На рис. 7 представлено розраховані залежності R_j , T_j , v_j від z для одного з режимів формування. Показано, що значення F_{str} для розплаву Берестовецького базальту

внаслідок низькій μ_l буде менше, чим для розплаву Підгірнянського базальту. Залежність $p_{str} = f(z)$ в струмені має наступний вигляд: $p_{str} = F_{str} \rho_l v_j(z) / G_m$.

На рис. 8 для волокон з $d_e = 10$ мкм, витягнутих із фільтр з $d_\phi = 1,8$ мм, для двох базальтів представлена залежність $p_{str} = f(z)$ при різних T_{l0} і високих H . Значення $p_{str} = f(z)$ для Берестовецького базальту менше, ніж для Підгірнянського базальту і, для обох базальтів, при більших T_{l0} залежність $p_{str} = f(z)$ проходить нижче, чим при малих T_{l0} .

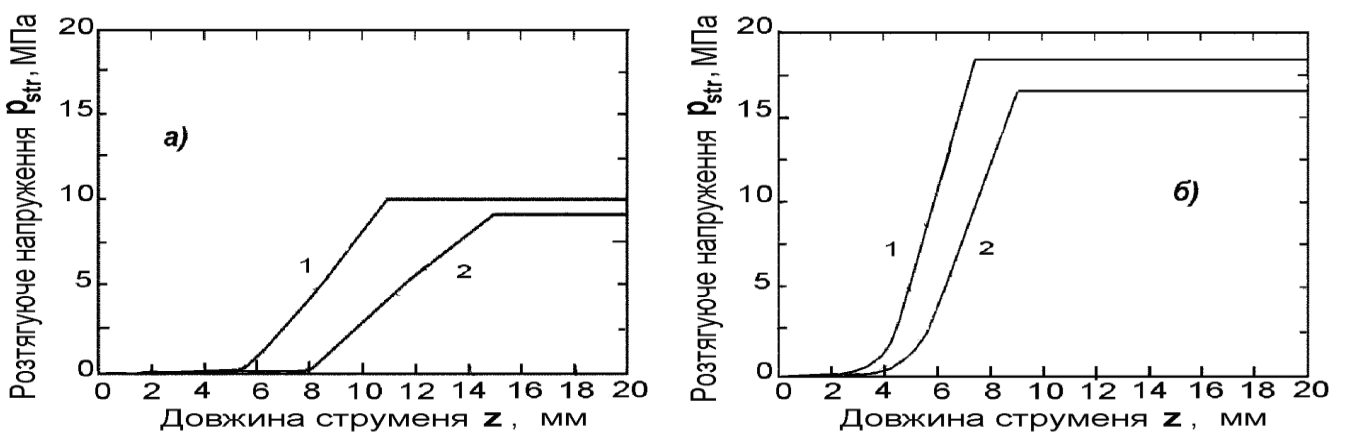


9

1 - Берестовецький ($d_\phi = 1,8$ мм); 2 - Підгірнянський ($d_\phi = 2,2$ мм);

3 - Підгірнянський ($d_\phi = 1,8$ мм). При $T_{l0} = 1450$ °C; $H = 50$ мм; $d_e = 10$ мкм.

Рис. 7 - Залежності радіусу $R_j(z)$ (а), температури $T_j(z)$ (б), швидкості руху $v_j(z)$ (в) струменя при формуванні волокон з розплавів модельних базальтів.



а) – розплав Берестовецького базальту, б) - розплав Підгірнянського базальту;
 1 - $T_{l0} = 1400$ °C, 2 - $T_{l0} = 1450$ °C; при $H = 50$ мм, $d_\phi = 1,8$ мм, $d_e = 10$ мкм.

Рис. 8 - Залежність величини діючого на скломасу розтягуючого напруження $p_{str} = f(z)$ від довжини струменя z .

В розділі 6 показана важлива роль $p_{str} = f(z)$ в еволюції розвитку пор в волокнах при їх витягуванні. Дана математична модель використовується для оцінки впливу фізико-хімічних характеристик розплавів базальтів та параметрів формування на розвиток дефектів у волокну. Результати чисельного експерименту допоможуть визначити умови отримання волокон з підвищеними показниками P_6 .

В шостому розділі розглядаються умови забезпечення підвищених і стабільних характеристик міцності БНВ шляхом вибору раціональних режимів формування. Вивчається вплив параметрів формування на розвиток структурних дефектів різного походження в волокну, які визначають його міцність.

На основі математичної моделі (розділ 5) проведено аналітичне дослідження по визначенню температурної та часової зони кристалізації, швидкості охолодження розплавів модельних базальтів в залежності від параметрів процесу формування.

На стадії формування волокон в розплаві утворюються мікрокристалічні зародки, які можуть зростати до кристалів великих розмірів. Кристалізаційні властивості стекол характеризуються температурою $T_{ВГК}$, залежності від температури швидкостей лінійного росту кристалів $w_{PK} = f(T_l)$ та утворення центрів кристалізації $I_{цк} = f(T_l)$. На основі цих показників для конкретного силікатного розплаву оцінюється температурний інтервал зони кристалізації $T_{ВГК} \div T_{gl}$. Але експериментальне визначення залежностей $w_{PK} = f(T_l)$ та $I_{цк} = f(T_l)$, які називають кривими Таммана, пов'язано з певними труднощами, а методів їх точного розрахунку досі не розроблено. Зона кристалізації при охолодженні силікатних розплавів при високих T_l визначається верхньою границею, температурою $T_{ВГК}$, а її нижня границя оцінюється температурою T_{gl} . Кількість і розмір мікрокристалів що утворилися в розплаві в зоні кристалізації, залежить не тільки від $T_{ВГК} \div T_{gl}$, але і від часу перебування розплаву в цьому інтервалі $\Delta\tau_{кр} = \tau_{gl} - \tau_{ВГК}$, де $\tau_{ВГК}$ і τ_{gl} - проміжки часу, за які елемент розплаву після виходу з фільери охолоджується до температури $T_{ВГК}$ або, відповідно, T_{gl} . Концентрація кристалічних зародків $c_{цк}$, що утворилися в розплаві за час $\Delta\tau_{кр} = \tau_{gl} - \tau_{ВГК}$ визначається як:

$$c_{цк} = \int_{\tau_{ВГК}}^{\tau_{gl}} I_{цк} [T_l(\tau)] \cdot d\tau, \quad (16)$$

де $I_{цк} = dc_{цк}/d\tau$ - визначає число кристалічних зародків, що утворилися в одиницю часу в одиниці об'єму розплаву. Лінійний розмір кристалів, що виростили за цей час:

$$R_{кр} = \int_{\tau_{ВГК}}^{\tau_{gl}} w_{PK} [T_l(\tau)] \cdot d\tau. \quad (17)$$

де $w_{PK} = dR_{кр}/d\tau$ - збільшення лінійного розміру кристала $R_{кр}$ в одиницю часу.

З рівнянь (16) і (17) виходить, що концентрація зародків $c_{цк}$ і розмір мікрокристалів $R_{кр}$, що утворилися в зоні кристалізації, тим менше, чим коротше

проміжок часу $\Delta\tau_{кр} = \tau_{gl} - \tau_{вгк}$, який визначає границі інтегрування. Міцність волокна залежить не стільки від $c_{цк}$, скільки від кількості дефектів на одиницю довжини волокна. Кількість кристалічних зародків - дефектів, що містяться в об'ємі волокна ΔV_g , дорівнює $N_{цк} = c_{цк} \cdot \Delta V = c_{цк} \cdot \pi d_g^2 l_g / 4$. Тоді число дефектів, що припадають на одиницю довжини волокна, розраховується за формулою:

$$\frac{N_{цк}}{l_g} = \frac{\pi c_{цк}}{4} \cdot d_g^2. \quad (18)$$

Пояснення залежності P_g від d_g випливає з формули (18): при зниженні d_g зменшуються значення $N_{цк} / l_g$, а отже, збільшується P_g . Для визначення $T_{вгк} \div T_{gl}$ в розплавах модельних базальтів значення $T_{вгк}$ приведені в розділі 2, а процедура розрахунку T_{gl} - в розділі 4. В таблиці 5 приведені дані розрахунків по температурному $T_{вгк} \div T_{gl}$ і часовому $\Delta\tau_{кр}$ інтервалам зони кристалізації для модельних базальтів при двох значеннях T_{l0} (1400 і 1450 °С), а також від d_ϕ , при $H = 50$ мм і $d_g = 10$ мкм. Для Підгірнянського базальту значення $T_{gl} = 1034$ °С, а для Берестовецького - $T_{gl} = 958$ °С. Приведені в табл. 5 результати розрахунків показують, що $T_{вгк} \div T_{gl}$ і $\Delta\tau_{кр}$ зменшуються при підвищенні T_{l0} і d_ϕ . Значне зниження P_g з модельних базальтів після термообробки, особливо волокон з Берестовецького базальту (табл. 3), пов'язане з кристалізацією волокон, що спричинено розвитком зародків мікрокристалів у вихідних волокнах. Ці зародки утворились в зоні кристалізації при формуванні, а значення $R_{кр}$ і $c_{цк}$ визначаються рівняннями (16) і (17). Ширина зони кристалізації, $T_{вгк} \div T_{gl}$ і $\Delta\tau_{кр}$, при отриманні волокон з Берестовецького базальту, значно більша і, відповідно, значення $c_{цк}$ і $R_{кр}$ в них, в порівнянні з волокнами з Підгірнянського базальту, вищі.

Таблиця 5.- Температурний і часовий інтервали зони кристалізації в модельних стеклах при двох температурах вироблення.

Назва базальту	T_{l0} , °С	d_ϕ , мм	$\tau_{вгк}$, с	τ_{gl} , с	$\Delta\tau_{кр}$ мс	$T_{вгк} \div T_{gl}$ °С
Підгірнянський	1450	1,8	1,665	1,686	21	206
		2,2	1,486	1,496	10	
	1400	1,8	2,454	2,555	101	206
		2,2	2,077	2,152	75	
Берестовецький	1450	1,8	0,854	0,962	108	317
	1400		0,810	1,162	352	

Кристалізація волокон з Берестовецького базальту при нагріві проходить інтенсивніше і вони значно втрачають P_g при менших температурах обробки.

Представлені розрахункові дані швидкості охолодження елементу струменя від часу τ , з моменту його виходу з фільтри для розплавів модельних базальтів (рис. 9).

Режимні параметри: $T_{l0}=1450^\circ\text{C}$, $d_g = 10 \text{ мкм}$ і $H = 50 \text{ мм}$.

На рис. 9 також позначені пунктиром часові зони кристалізації $\Delta\tau_{кр}$, відповідно до даних таблиці 5. З рис. 9 видно, що при наближенні до зони кристалізації швидкість охолодження різко зростає і досягає максимальних значень в області склування. З цього випливає, що слід вибирати такі умови ведення процесу

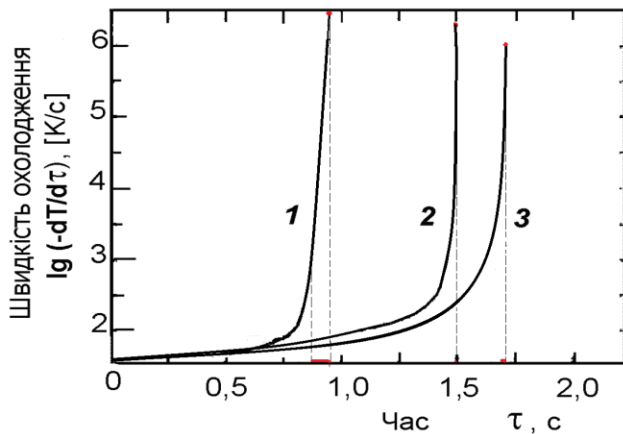


Рис. 9 - Залежність $\lg(-dT/d\tau)$ від часу

τ елемента розплаву базальту:

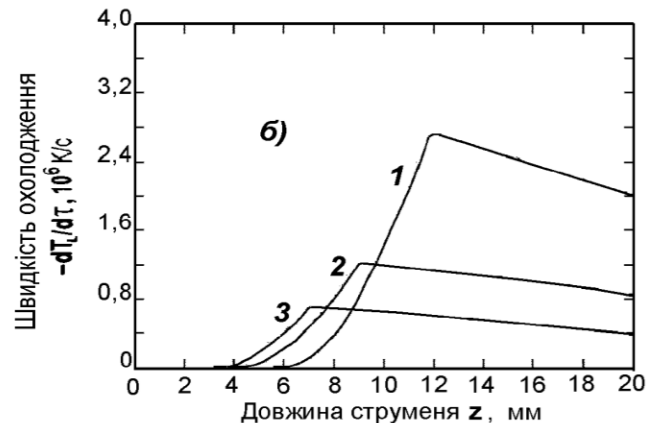
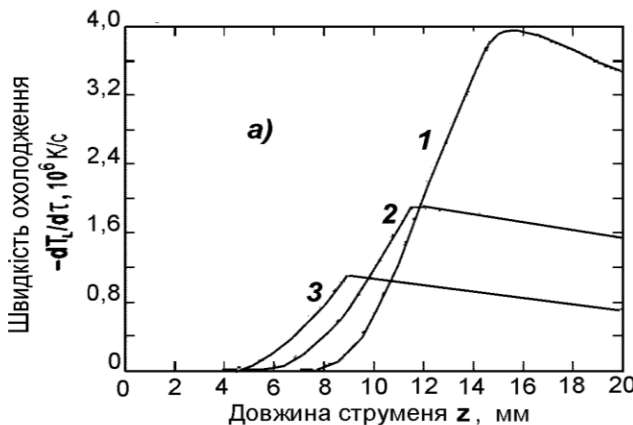
1 – Берестовецького ($d_\phi = 1,8 \text{ мм}$);

2 – Підгірнянського ($d_\phi = 2,2 \text{ мм}$);

3 – Підгірнянського ($d_\phi = 1,8 \text{ мм}$).

формування волокон, які забезпечать охолодження розплаву від температури $T_{вк}$ до температури T_{gl} за мінімальний проміжок часу $\Delta\tau_{кр}$.

На рис.10 показані залежності $Q_j = f(z)$ швидкості охолодження від довжини струменя для модельних базальтів при двох значеннях T_{l0} , а також від d_ϕ при фіксованому значенні $H = 50 \text{ мм}$.



1 - Берестовецький базальт ($d_\phi = 1.8 \text{ мм}$); 2 - Підгірнянський базальт

($d_\phi = 2,2 \text{ мм}$); 3 – Підгірнянський базальт ($d_\phi = 1,8 \text{ мм}$);

при $H = 50 \text{ мм}$, $d_g = 10 \text{ мкм}$; а) $T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$, б) $T_{l0} = 1400^\circ\text{C}$.

Рис. 10 - Зміна швидкості охолодження $dT_l/d\tau$ струменя розплаву модельних базальтів по довжині струменя z для початкової температури.

Максимуми на кривих $dT_l/d\tau$ відповідають температурам T_{gl} для кожного з режимів. Видно, що для розплаву Берестовецького базальту зона кристалізації закінчується на більшій відстані від фільтри, ніж для розплаву Підгірнянського базальту, що є характерним для всіх досліджених режимів.

На рис. 11 представлено порівняння експериментальних даних Π_θ , одержаних з розплавів модельних базальтів (верхній ряд), із $dT_l/d\tau$ в області склування, розрахованих по математичній моделі (нижній ряд) при різних режимах формування волокон. На основі наведених на рис. 11 комплексних даних можна зробити висновок, що в усьому інтервалі T_{l0} , при різних H , змінах G_m та v_θ , збільшення $dT_l/d\tau$ в області склування сприяє підвищенню міцності волокон Π_θ .

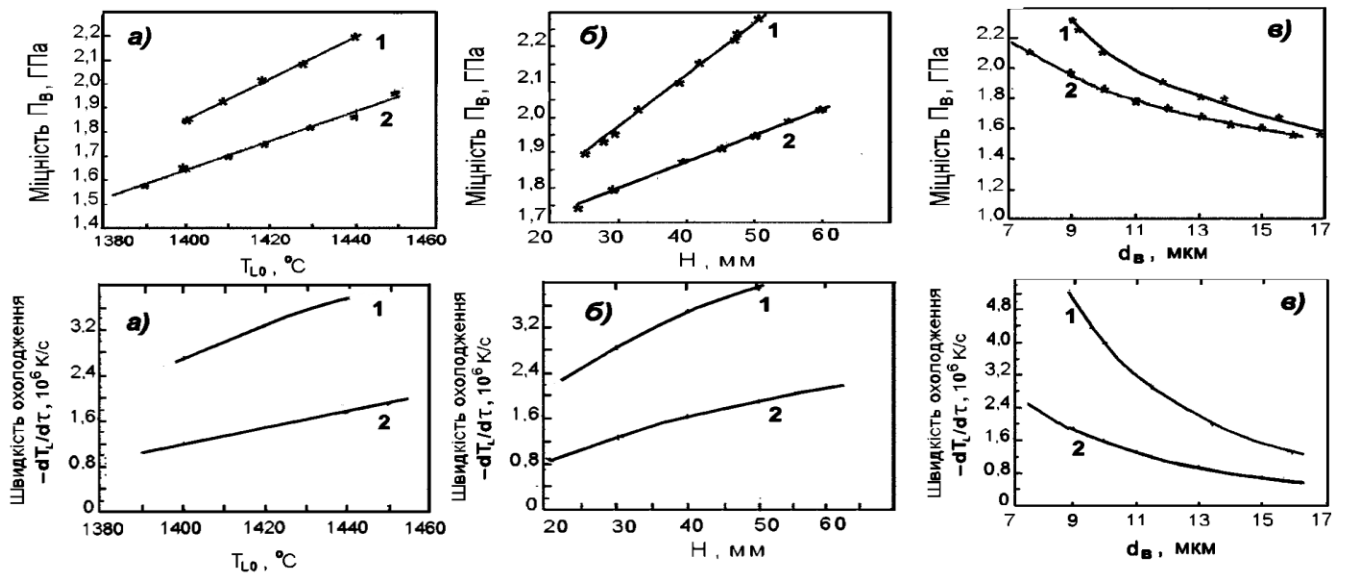


Рис. 11 - Порівняння залежностей Π_θ (верхній ряд) та $dT_l/d\tau$ в області склування (нижній ряд) від режимних параметрів, для розплаву базальту
 а) 1 – Берестовецького, 2 - Підгірнянського ($d_\phi = 2,2$ мм), T_{l0} , $H = 50$ мм, $d_\theta = 9$ мкм;
 1 - Берестовецького базальту ($T_{l0} = 1440$ °С); 2 - Підгірнянського базальту ($d_\phi = 2,2$ мм, $T_{l0} = 1450$ °С); б) H , $d_\theta = 9$ мкм; в) d_θ , $H = 50$ мм.

Розглянуті причини збільшення поруватості волокон при зниженні температури вироблення волокон T_{l0} з 1450 до 1400 °С. При витягуванні під дією розтягуючого напруження p_{str} і дії сил поверхневого натягу при охолодженні пористість змінюється. Проаналізуємо еволюцію розвитку пор в розплаві при витягуванні волокна в рамках реологічної теорії спікання В.В. Скорохода і використаємо рівняння для одноосного розтягування пористого тіла при спіканні

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{\theta}{4\mu} \cdot [p_{str} / (1 - \theta)^2 - 9\sigma / r_0], \quad (19)$$

де θ - пористість, r_0 – середній радіус пор. Це рівняння відображає конкуренцію одноосного розтягування p_{str} , яке сприяє розвитку пор (зростанню θ) і капілярного тиску $9\sigma / r_0$, що сприяє їх частковому «заліковуванню» (зменшенню θ). Розглянемо

поведінку пор при витягуванні волокон з розплаву Підгірнянського базальту при режимних параметрах, які приведені для рис. 8. При температурі вироблення $T_{l0} = 1450$ °С, на початку струменя $T_l = T_{lk} \approx 1370$ °С (рис. 4), розтягуюче напруження дуже мале ($p_{str} < 10^3$ Па), а враховуючи, що на відміну від спікання, при формуванні волокон $\sigma = f(T_l)$, значення поверхневого натягу σ (1370°С) = 0,45 Н/м. Оцінюючи значення r_0 порядку 50 нм і враховуючи, що $\theta \ll 1$ (табл. 4) можна записати $p_{str} \ll 9\sigma / r_0 \sim 10^8$ Па. При цьому суттєво переважають процеси «заліковування» і кількість пор зменшується. На рис. 8 (б) видно, що залежність $p_{str} = f(z)$ (крива 2) при певному z , в зоні склування, досягає максимуму. При температурі $T_{gl} = 1034$ °С значення поверхневого натягу змінилося незначно (σ (1034°С) = 0,57 Н/м), а розтягуюче напруження зросло в тисячі разів, до величини порядку 10^7 Па ($p_{str} = 16,5$ МПа). Тоді можна записати $p_{str} < 9\sigma / r_0$. Згідно з рівнянням (19) процеси зниження θ в зоні склування і в волокні будуть продовжуватися, але з меншою швидкістю. При $T_{l0} = 1400$ °С, на початку струменя $T_l = T_{lk} \approx 1320$ °С (рис. 4 (а)) і значення σ (1320°С) = 0,48 Н/м, а $p_{str} < 10^3$ Па, і також виконується співвідношення $p_{str} \ll 9\sigma / r_0 \sim 10^8$ Па. При охолодженні розплаву до зони склування, при тій же залежності $\sigma = f(T_l)$, залежність $p_{str}(z)$ наростає більш інтенсивніше на відміну від умов витягування при $T_{l0} = 1450$ °С (рис. 8 (б)). Тому відповідні значення $p_{str}(z)$ при $T_{l0} = 1400$ °С будуть більшими, чим при $T_{l0} = 1450$ °С. Величина $9\sigma / r_0$ також буде переважати p_{str} , але, відповідно до рівняння (19), процес зниження θ буде не такий значний, як при $T_{l0} = 1450$ °С. Таким чином, показано, що значення θ у волокні виробленому при $T_{l0} = 1400$ °С буде більшим, чим у волокні, що витягувалося при $T_{l0} = 1450$ °С, що підтверджено експериментально (табл. 4).

В той же час, за умов зниження температури T_l у струмені інтенсифікується процес кристалізації. Кристалічні зародки спочатку виникають у вигляді крапель в тілі аморфної фази. При цьому, внаслідок неузгодженості деформування різних фаз, виникає міжфазна межа, де за різних причин локалізуються напруження. Серед таких причин можуть бути різниця між коефіцієнтами термічних напружень, дифузійна пористість, тощо. Наявність таких напружень може призводити до виникнення і подальшого існування щілиноподібних пор, що було враховано в узагальненій моделі В.В. Скорохода про тимчасове домінування процесу зростання пор над процесами ущільнення.

Результати проведених в дисертації комплексних експериментальних і теоретичних досліджень дають наукове обґрунтування можливості керування технологічними параметрами виробництва БНВ з метою отримання підвищених характеристик їх міцності. Застосування висновків дисертаційної роботи допоможуть покращити експлуатаційні характеристики базальтоволокнистих композиційних та інших матеріалів та поліпшити їх довговічність.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена актуальна науково-практична задача на основі результатів дослідження та аналізу закономірностей процесу волокноутворення і визначення впливу на нього фізико-хімічних властивостей розплавів гірських порід, режимних параметрів та умов формування неперервних базальтових волокон, для забезпечення в них високих і стабільних показників міцності та більш однорідної структури при їх виробництві і подальшій експлуатації.

1. Встановлено, що режими одержання розплавів з гірських порід (температура гомогенізації та час витримки), які визначають однорідність стеклол, впливають на міцність волокон. При підвищенні часу витримки розплаву з 5 до 14 годин при температурі 1450°C значення міцності зросли на 8-22 % в залежності від температури вироблення волокон. Зменшення часу витримки з 5 до 2 годин при температурі гомогенізації розплаву 1500 °C показало, що міцність волокон з даного розплаву майже не змінилась.

2. Встановлено, що при значному зниженні температури вироблення волокон, рівня розплаву в живильнику показники міцності волокон однакового діаметру, з врахуванням швидкості витягування, зменшуються. При цьому структура поверхні волокон від майже гладкої стає нерівною, спостерігається поява великої кількості дефектів у вигляді пор, тріщин і кристалів. Встановлено, що при однакових режимних параметрах міцність волокон з Берестовецького базальту вища за міцність волокон з Підгірнянського базальту.

3. Дослідження капілярно-пористої структури базальтових волокон показали, що структура досліджених зразків не є суцільною. Об'єми і поверхня несущільностей розвинуті в області мезопор, переважно діаметром до 10 нм. Пористість, об'єм і поверхня пор у волокнах значно зростає при зниженні температури вироблення та збільшенні температури термообробки, що характеризує наявність значної кількості дефектів у вигляді пор при даних термічних режимах.

4. Експериментально доведено неправомочність застосування класичної формули для визначення величини витрати розплаву базальту при формуванні волокон. Запропоновані емпіричні формули для оцінки величини витрати і швидкості розплаву в фільтрі при формуванні волокна в залежності від параметрів формування - температури вироблення і рівня розплаву в живильнику, реологічних властивостей (в'язкість, густина) розплавів і геометричних розмірів фільтр, які адекватно описують експериментальні дані. Виявлено, що величина витрати не залежить від швидкості витягування волокна, але при цьому сила натягу з боку намотувального пристрою компенсує вплив в'язких і капілярних сил у вихідному перерізі фільтри.

5. За допомогою чисельних методів, з використанням формули для швидкості розплаву досліджено охолодження розплаву при протіканні його через фільтру. Проаналізовано вплив параметрів формування та реологічних властивостей розплавів модельних базальтів на температуру і градієнт температури на виході з фільтри. Встановлено особливості теплових явищ в розплаві поблизу виходу з фільтри, що впливають на температурне поле в струмені і процес волокноутворення.

6. Із застосуванням рівняння Фогеля-Фулчера-Таммана для стекел запропоновано алгоритм оцінки температурної залежності в'язкості модельних базальтових розплавів в широкому діапазоні температур шляхом екстраполяції експериментальних даних в область низьких температур, включаючи область склування. В рамках припущення про симбатний зв'язок між залежностями часу структурної релаксації в аморфному розплаві та його в'язкості від температури одержано рівняння для оцінки тривалості структурної релаксації в скломасі модельних розплавів.

7. Запропоновано аналітичний метод оцінки швидкості охолодження силікатних розплавів і розрахунку температури склування для базальтових розплавів на основі даних про їх теплофізичні та реологічні властивості. Встановлено аналітичну залежність температури склування базальтових розплавів від швидкості охолодження, що враховує кінетику релаксаційних процесів в зоні формування.

8. На основі аналізу кінетики протікання сукупності процесів на стадії склування – переході скломаси із рідинного стану в в'язко-пружний, а потім - в твердий при формуванні волокна показано і обґрунтовано, що зміну стану скломаси в області склування можна описати в рамках реологічної моделі для деформації в'язко-пружного непластичного тіла.

9. Розроблено універсальну математичну модель формування неперервних силікатних волокон з урахуванням фізико-хімічних, реологічних, кристалізаційних та в'язко-пружних властивостей матеріалу. Показано, що в рамках моделі можна аналізувати вплив фізико-хімічних властивостей розплаву та вихідних параметрів формування на показники міцності волокна; визначення області склування, параметрів зони кристалізації.

10. Розглянуто якісний зв'язок між міцністю волокон, наявністю в них дефектів у вигляді пор і мікрокристалів і умовами його формування. Показано, що в зоні кристалізації відбувається розвиток кристалічної фази при витягуванні волокна. Ширина цієї зони для конкретного розплаву залежить від параметрів формування та швидкості охолодження. Показано, що при зниженні температури вироблення збільшується розтягуюче напруження, що сприяє розвитку пор, а капілярні сили протидіють цьому. На межі аморфної і кристалічної фаз локалізуються напруження, які можуть призводити до виникнення щілиноподібних пор.

11. Показано, що значне зниження міцності волокон, особливо з Берестовецького базальту, при термообробці пов'язане з розвитком зародків мікрокристалів вихідних волокон при нагріванні. Встановлено, що концентрація цих зародків залежить від величини температурного і часового інтервалів зони кристалізації при формуванні, яка значно ширша при витягуванні волокон з розплаву Берестовецького базальту.

12. Результати проведених комплексних досліджень показали, що на показники міцності БНВ заданого діаметру впливають фізико-хімічні властивості розплавів, які обумовлені хімічним складом базальтів, високі значення температури вироблення та рівня розплаву в живильнику та умови волокноутворення з високою швидкістю охолодження в зоні кристалізації і склування.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових виданнях:

1. **Иваницкий С.Г., Горбачев Г.Ф.** Проблемы получения непрерывных базальтовых волокон и моделирование технологий их формирования. I Современное состояние технологий получения непрерывных базальтовых волокон. Порошковая металлургия №3/4 – 2011 -с.3-9. doi.org/10.1007/s11106-011-9309-x (Входить до наукометричної бази Web of Science) (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, написання статті).
2. **Иваницкий С.Г., Горбачев Г.Ф.** Проблемы получения непрерывных базальтовых волокон и моделирование технологий их формирования. II Оптимизация технологии формирования волокон методом моделирования теплообменных процессов в фильтре. Порошковая металлургия №5/6 – 2011 -с.3-12. doi.org/10.1007/s11106-011-9325-x (Входить до наукометричної бази Web of Science) (Особистий внесок здобувача: розробка математичної моделі, проведення розрахунків, аналіз результатів, написання статті).
3. **Иваницкий С.Г., Штерн М.Б., Чувашов Ю.Н.** Влияние кристаллизационных свойств базальтовых расплавов при формировании непрерывных волокон на их прочностные характеристики. Наукові нотатки Луцького державного університету. Міжвузівський збірник.-ЛДТУ.-Луцьк.-2017.- Вип.58. –с.174-178. (Особистий внесок здобувача: розробка матмоделі, проведення розрахунків, аналіз результатів, написання статті).
4. Лобунець Т.Ф., **Иваницкий С.Г.** Дослідження пористої структури базальтових волокон. Современные проблемы физического материаловедения.-Тр. ИПМ НАНУ. - 2017. - Вып. 26. - с. 242-248. (Особистий внесок здобувача: участь в дослідженні волокон, аналіз результатів, написання статті).
5. **Иваницкий С.Г., Штерн М.Б., Чувашов Ю.Н.** Влияние скорости охлаждения базальтовых расплавов на прочность непрерывных волокон в процессе их формирования. Наукові нотатки Луцького державного університету. Міжвузівський збірник.-ЛДТУ.-Луцьк.-2013.- Вип.41(1).-с.92-98. (Особистий внесок здобувача: участь в дослідженні властивостей волокон, розробка матмоделі, проведення розрахунків, аналіз результатів, написання статті).
6. **Иваницкий С.Г.** Оценка области стеклования базальтовых расплавов при формировании непрерывных волокон. Современные проблемы физического материаловедения.- 2016.-Вып. 25.- с.151-156. (Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків по моделі, аналіз результатів, написання статті).
7. **Иваницкий С.Г., Чувашов Ю.М.** Анализ влияния движения и охлаждения расплава в модели фильтры на краевые условия в задаче формирования непрерывных базальтовых волокон. Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении.- Тр. ИПМ НАНУ.-2019.-Вып. 21.- с.93-99. (Особистий внесок здобувача: розробка моделі, проведення розрахунків, аналіз результатів, написання статті).
8. **Иваницкий С.Г., Штерн М.Б.** Определение расхода расплавов при формировании непрерывных базальтовых волокон. Наукові нотатки Луцького державного університету. Міжвузівський збірник.-ЛДТУ.-Луцьк.-2011.- Вип.32.-с.143-146.

(Особистий внесок здобувача: експериментальні дослідження, проведення розрахунків, аналіз результатів, написання статті).

9. **Іваницький С.Г.**, Чувашов Ю.М., Яценко О.М., Горбачев Г.Ф., Клевцов В.М., Рибалка Є.О. Про фізичні властивості гірських порід, розплавів та стеклол. Современные проблемы физического материаловедения. – 2008. – Т.17. – С. 118-125. *(Особистий внесок здобувача: одержання розплавів і стеклол, проведення досліджень по визначенню властивостей порід і розплавів, участь в написання статті).*
10. Горбачев Г.Ф., **Іваницький С.Г.**, Чувашов Ю.Н. Исследование равновесных и вязкоупругих свойств многокомпонентных силикатосодержащих расплавов. Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2006. – №39. – С.60–67. *(Особистий внесок здобувача: одержання розплавів, проведення досліджень по визначенню властивостей розплавів, написання, участь в написання статті).*
11. Горбачев Г.Ф., **Іваницький С.Г.**, Сперкач В.С. Численное моделирование теплообмена в фильтре в процессе формирования непрерывных базальтовых волокон. Промышленная теплотехника – 2003. №2, - с. 41-46. *(Особистий внесок здобувача: розробка матмодел, проведення розрахунків по матмоделі, аналіз результатів, написання статті).*
12. Горбачев Г.Ф., **Іваницький С.Г.**, Сергеев В.П. Моделирование процессов теплообмена в фильтре и луковиче при формировании базальтовых непрерывных волокон. Промышленная теплотехника. – 2003. -№4.- с.377-378 *(Особистий внесок здобувача: розробка моделі, проведення розрахунків, аналіз результатів, написання статті).*
13. Горбачев Г.Ф., **Іваницький С.Г.**, Сергеев В.П. Изучение теплофизических и механических свойств базальтовых волокон, используемых для армирования конструкционных материалов. Промышленная теплотехника. – 2001. – Т.23, № 4-5. – С. 146-148. *(Особистий внесок здобувача: участь в отриманні розплавів і волокон, дослідження їх властивостей, аналіз результатів, участь в написанні статті).*
14. Горбачев Г.Ф., Сперкач В.С., **Іваницький С.Г.** Дослідження акустичних і в'язко-пружних властивостей розплавів гірських порід. Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки РДП. – 1998. – Вип. 6.- с. 80-82. *(Особистий внесок здобувача: отримання розплавів, участь в дослідженнях з вимірювання швидкості і поглинання звуку в розплавах базальтів, розрахунок в'язко-пружних властивостей розплавів, аналіз та обговорення результатів, участь в написанні статті).*
15. **Іваницький С.Г.**, Грицак А.С., Клевцов В.Н. Минеральное сырье для производства штапельных волокон центробежным способом. Наукові нотатки Луцького державного університету. Міжвузівський збірник.- ЛДТУ.- Луцьк.- 2007. - №2. - Вип. 20. - с. 62-65 *(Особистий внесок здобувача: дослідження властивостей розплавів, написання статті).*

Матеріали наукових конференцій:

16. **Іваницький С.Г.**, Штерн М.Б., Киркова Е.Г. Изучение теплообмена при формировании непрерывных базальтовых волокон методом компьютерного

моделирования. Тезисы научного доклада 6 Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий.» МЕЕ-2010». Ялта. - 2010. - с.109 *Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків по матмоделі, аналіз результатів, написання тезисів (заочна форма).*

17. **Иваницкий С.Г.**, Горбачев Г.Ф., Чувашов Ю.Н. Моделирование процессов теплообмена при формировании базальтовых волокон из фильерного питателя. Тезисы докладов Международной конференции «HighMatTech». - Киев. - 2007. - с.113 *Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків по матмоделі, написання доповіді (очна форма).*
18. **Иваницкий С.Г.** Особенности температурного режима формирования непрерывных волокон из минерального сырья различного состава. Тезисы докладов в сборнике «Труды V Международной конференции «Проблемы промышленной теплотехники».- Киев.-2007.— с.90-91 *Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків, написання тезисів (заочна форма).*
19. Горбачев Г.Ф., **Иваницкий С.Г.** Моделирование теплообменных процессов при формировании базальтовых волокон, используемых для производства теплоизоляционных материалов. Тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми енергозберігаючих технологій в АПК». Електротехніка і механіка.- 2006.- №1.- с.164. *Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків по матмоделі, написання тезисів (заочна форма).*
20. Горбачев Г.Ф., Бочарова И.Н., **Иваницкий С.Г.**, Дидук И.И., Кошеленко Н.И. Особенности формирования непрерывных базальтовых волокон и их свойства. Сб. докладов междунар. научно-технического семинара «Новые материалы и инструменты», 01-03 декабря 2005г., Киев: АТМ України, - 2005.— С.8-19. *Особистий внесок здобувача: дослідження властивостей розплавів і волокон, обговорення та аналіз результатів, участь в написанні доповіді (очна форма).*
21. **Иваницкий С.Г.**, Горбачев Г.Ф., Мягков В.А., Ященко О.М. Влияние технологических параметров на теплообменные процессы в начальной стадии формирования непрерывных базальтовых волокон. Тезисы докладов в сборнике «Труды IV Международной конференции «Проблемы промышленной теплотехники». Киев. - 2005.— с.283-284. *Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків, написання тезисів (заочна форма).*
22. Горбачев Г.Ф., **Иваницкий С.Г.** Исследование теплообмена в процессе формирования непрерывных волокон из базальтовых расплавов. Сборник докладов «Труды III Международного Минского Форума по ТМО».- Минск.-1996. - т. IX. - ч.1. - с.69-73. *Особистий внесок здобувача: розробка математичної моделі, проведення розрахунків, обговорення і аналіз результатів, написання доповіді (очна форма).*
23. Горбачев Г.Ф., Бочарова И.Н., **Иваницкий С.Г.** Использование глинистых пород в качестве сырья для производства непрерывных волокон. Тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції. «Розвиток технічної хімії в Україні.» - Харків. - Вип.2. - 1995 -с. 88. *Особистий внесок здобувача: участь в отриманні розплавів і волокон, дослідження їх властивостей, аналіз результатів, участь в написанні тезисів (заочна форма).*

24. Горбачев Г.Ф., **Іваницький С.Г.**, Чувашов Ю.Н. Основные условия формирования из расплавов горных пород непрерывных базальтовых волокон как армирующей основы композиционных материалов. Тези доповідей Науково-практичної конференції “Наукомісткі технології подвійного призначення”. - Київ. ч.1. - 1994 -с.81-82. *Особистий внесок здобувача: дослідження властивостей розплавів, участь в написанні доповіді (очна форма).*
25. Горбачев Г.Ф., Сперкач В.С., **Іваницький С.Г.** Дослідження будови розплавів гірських порід методом акустичної спектроскопії. Тези доповідей I Української конференції «Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем». ч.1, Львів. – 1993 –с.86. *(Особистий внесок здобувача: дослідження властивостей розплавів, аналіз результатів, участь в написанні доповіді (очна форма).*

Патенти на винаходи та корисні моделі:

26. Патент № 27278 Україна МПК СОЗВ 5/00 Скловарна електропіч / Гаврилюк М.С., Чувашов Ю.М., **Іваницький С.Г.**, Кошеленко Н.І., Тутаков О.В., Горбачев Г.Ф., Дідук І.І. Заявл. 08.06.2007; Опубл. 25.10.2007.-Бюл. № 17.
27. Патент № 37248 Україна МПК СОЗВ 5/00 Скловарна піч для плавлення гірських порід / Тутаков О.В., Гаврилюк М.С., Чувашов Ю.М., Яценко О.М, Горбачев Г.Ф., **Іваницький С.Г.**, Грицак Г.С. Заявл. 15.05.2008. Опубл. 25.11.2008.-Бюл.№ 22.

АНОТАЦІЯ

Іваницький С.Г. Наукові засади та розрахункові методи отримання базальтових неперервних волокон з підвищеними характеристиками міцності.
– Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.16.06 – «Порошкова металургія та композиційні матеріали». – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

Дисертація присвячена рішення актуальної науково-практичної проблеми в області матеріалознавства конструкційних матеріалів на основі БНВ шляхом наукового аналізу процесу волокнутворення та визначення впливу на нього фізико-хімічних властивостей розплавів гірських порід. Це дозволило науково обґрунтувати режими і умови формування неперервних волокон з якісною структурою, забезпечити підвищені показники міцності при їх виробництві та більшу стабільність механічних характеристик при експлуатації.

Отримані результати і висновки дисертації можуть бути застосовані при удосконаленні технологічних режимів і обладнання для виробництва БНВ та при розробці нових базальтоволокнистих композитів і інших виробів широкого використання з підвищеною довговічністю.

Ключові слова: базальтовий розплав, формування волокна, витрата розплаву, температура склування, міцність волокна, дефекти, швидкість охолодження, реологія, гідродинаміка.

АННОТАЦИЯ

Иваницкий С.Г. Научные основы и расчетные методы получения базальтовых непрерывных волокон с повышенными характеристиками прочности.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук (доктора философии) по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы». – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2021.

Диссертация посвящена решению актуальной научно-практической проблемы в области материаловедения конструкционных материалов на основе БНВ путем научного анализа процесса волокнообразования и определения влияния на него физико-химических свойств расплавов горных пород, что позволит научно обосновать режимы и условия формирования непрерывных волокон с качественной структурой, высокой и стабильной прочностью при их производстве и последующей эксплуатации.

Определена эмпирическая зависимость величины расхода и скорости протекания базальтовых расплавов через фильеру питателя от параметров формования, реологических свойств расплавов, геометрии фильеры. Установлено их влияние на температуру базальтовых расплавов внутри и на выходе фильеры.

Проведена оценка температурной зависимости вязкости базальтовых расплавов в широком диапазоне температур, включая область стеклования. Определена зависимость температуры стеклования базальтовых расплавов от скорости их охлаждения с учетом кинетики релаксационных процессов. Показано, что при волокнообразовании в области стеклования происходит монотонный переход расплава из состояния ньютоновской вязкой жидкости в состояние вязкоупругого тела и, далее, в упругое состояние - твердое волокно.

На основании разработанной универсальной математической модели формирования непрерывного волокна из силикатных расплавов, которая моделирует реологические, тепловые и гидродинамические режимы при волокнообразовании, установлено, что прочность волокна пропорциональна скорости охлаждения расплава в области стеклования. Показано, что на развитие дефектов в волокнах в виде пор и микрокристаллов влияют условия их формирования и термообработка волокон. Установлено, что при формировании БНВ поверхностное натяжение способствует вылечиванию дефектов в виде пор, тогда как растягивающее напряжение обуславливает их рост. Значительное снижение прочности волокон при термообработке связано с развитием микрокристаллической фазы в исходных волокнах, которая оценивается величиной температурного и временного интервалов зоны кристаллизации при их формировании, а также с пористостью волокон.

Полученные результаты и выводы работы могут быть использованы при совершенствовании технологических режимов и оборудования для производства БНВ и при разработке новых базальтоволокнистых композитов и других изделий широкого применения с повышенной долговечностью.

Ключевые слова базальтовый расплав, формование волокна, расход расплава, температура стеклования, прочность волокна, дефекты, скорость охлаждения, реология, гидродинамика.

ABSTRACT

Ivanitskii S.G. Scientific foundations and calculation methods for draw of basalt continuous fiber with increased characteristics of strength.

The thesis for candidate degree of technical science on specialty 05.16.06 – «Powder metallurgy and composite materials» (13 Mechanical engineering). – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the decision of an actual scientific and practical problem in the field of materials science of constructional materials based on BCF by the scientific analysis of draw fiber process and definition of influence on it of physical and chemical properties of rock melts. This will scientifically substantiate the modes and conditions of draw continuous fiber with a high-quality structure, ensuring high and stable strength in their production and subsequent operation.

The empirical dependence of the flow rate and the consumption of basalt melts through the die of the feeder on the parameters of drawing, the rheological properties of the melts, the geometry of the die has been determined. Their influence on the temperature of basalt melts inside and at the outlet of the die has been established.

The temperature dependence of the viscosity of basalt melts has been estimated in a wide temperature range, including the glass transition region. The dependence of the glass transition temperature of basalt melts on the rate of their cooling is determined, taking into account the kinetics of relaxation processes. It is shown that during fiber formation in the glass transition region, a monotonic transition of the melt occurs from the state of a viscous liquid to the state of a viscoelastic body and, then, to solid fiber.

On the basis of a universal mathematical model, it forms fibers from silicate melts, which simulates the thermal and hydrodynamic regimes during fiberization, it has been established that the strength of the fiber is proportional to the cooling rate of the melt in the glass transition region. It is shown that the development of defects in fibers in the form of pores and microcrystals is influenced by the conditions of their formation and the heat treatment of the fibers. It was found that during the formation of BNF, surface tension promotes the healing of defects in the form of pores, while tensile stress causes their growth. A significant decrease in the strength of the fibers during heat treatment is associated with the development of a microcrystalline phase in the original fibers, which is estimated by the value of the temperature and time intervals of the crystallization zone during their formation, as well as with the porosity of the fibers.

The obtained results of the dissertation can be used in the improvement of technological modes and equipment for the production of BNF and in the development of new basalt fiber composites and other widely used products with increased durability.

Key words: basalt melt, fiber formation, melt consumption, glass transition temperature, fiber strength, defects, cooling rate, rheology, hydrodynamics.