

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

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ІВАНИЦЬКИЙ СТАНІСЛАВ ГЕОРГІЙОВИЧ

УДК 677.4:666.193:666.189.212

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

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

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

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

_____ (Іваницький С.Г.)
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Штерн Михайло Борисович, член-кореспондент НАНУ, д.т.н

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

***Іваницький С.Г.* Наукові засади та розрахункові методи отримання базальтових неперервних волокон з підвищеними характеристиками міцності.**

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 базальтових неперервних волокон (БНВ) шляхом наукового аналізу процесу волокноутворення та визначення впливу на нього фізико-хімічних властивостей розплавів базальтів.

Встановлено вплив умов формування і термообробки волокон на розвиток в них дефектів і на характеристики міцності. Показано, що міцність волокна залежить від швидкості охолодження розплаву в області склування. Розглянуто вплив величини температурного і часового інтервалів зони кристалізації при їх формуванні на розвиток мікрокристалічної фази в волокнах і показники їх міцності при термообробці.

Це дозволило науково обґрунтувати режими і умови формування БНВ з якісною структурою, забезпечити підвищені показники міцності при їх виробництві та більшу стабільність механічних характеристик при експлуатації.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

1. Отримало подальший розвиток вивчення впливу хімічного складу базальтових порід і стекол 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 фільтри, 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 волокноутворенні.

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 волокноутворенні, 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.

Практичне значення одержаних 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. Запропоновано емпіричне рівняння, яке дозволяє розраховувати величину витрати (дебіту) розплавів і оцінювати продуктивність виробництва волокон без проведення додаткових експериментів. 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.

SUMMARY

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). – I.M. 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 problems of materials sciences of constructional materials based on basalt continuous fiber (BCF) by way of the scientific analysis of draw fiber process with due account of specific influence 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 velocity and the consumption of basalt melts through the spinneret of the feeder on the parameters of drawing, the rheological properties of the melts as well as on the geometry of the spinneret has been determined. The influence of these factors on basalt melts temperature inside and at the outlet of the spinneret 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 the unified mathematical model, developed by us for simulation the process of continuous fibers formation from silicate materials, 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 has been shown that the development of defects in fibers both in the form of pores and microcrystals is influenced by the conditions of their formation and the heat treatment of the fibers as well. It was found that during the formation of BCF, compressing surface tension promotes the healing of defects in the form of pores, while stretching 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 by the fiber porosity.

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

Scientific novelty of the results:

1. It was further developing the influence of the chemical composition of basalt rocks and glasses on the physical and chemical properties of their melts (viscosity, crystallization capacity, surface tension, etc.). The characteristics of the melts determine the conditions for forming continuous fibers and, as a consequence, affect the fiber strength indicators.

2. For the first time experimentally confirmed and quantitatively analyzed that the strength of the continuous basalt fiber is proportional to the cooling rate of the melt in the region of glass transition in the production of fibers. For the first time it has been shown that the heterogeneity of the structure of the fibers, which determines their strength, depends on the parameters of formation. Conditions for the formation of high values of the production and speed of extraction of continuous fibers, the level of melt in the feeder reduce the defect of the fiber structure.

3. It has been first established, that during formation of BCF, the compressing surface tension promotes the healing of defects in the form of pores, while the stretching strength caused their growth. Therefore, the management of these processes due to the creation of a suitable temperature field in the jet, on the one hand, and appropriate tension and speed of pulling, on the other hand, is a reliable means of increasing the strength of the fibers. It has been proved, that a significant decrease in the strength of fibers in heat treatment is associated with the porosity of fibers and the development of the microcrystalline phase in the output fibers, which is estimated by the temperature and time intervals of the crystallization zone in the stage of fiber formation.

4. For the first time on the basis of multifactorial experimental studies it has been found, that the flow rate of basalt melt depends on the spinneret diameter, the level of melt

and melt temperature in the feeder, but does not depend on the flow velocity of the melt through the spinneret. Empirical formulas for calculating the values of consumption and melt flow velocity through the spinneret are proposed, which take into account the operation parameters of fiber formation and also the physical and rheological properties of melts. The estimated methods analyze the influence of hydrodynamic and thermal parameters as well as the operating characteristics of fiber formation on the peculiarities of cooling and melt temperature at outlet from the spinneret, which, in the end, determine the fields of temperature, pressure and velocity in the fiber during its formation.

5. For the first time it has been developed algorithm for evaluation of the temperature dependence of the viscosity of basalt melt in a melt jet during fiber formation using the Vogel-Fulcher-Tamman equation. By making use of the kinetics of relaxation processes in the formation zone it has been first proposed and realized the procedure for determining the temperature of glass transition of basalt melt. It was found that glass transition temperature of the basalt melt grows with increasing the cooling rate, and the dependence of the inverse temperature of glass transition on the cooling rate is linear.

6. For the first time, a universal mathematical model has been developed that adequately describes hydrodynamic, heat transfer and rheological processes, as well as transformations in glass at all stages of BCF formation. Using rheological laws, it is first proved, that in the process of fiber formation in a narrow, short-term interval of the glass transition zone, a smooth transfer of the basalt melt occurs from the state of a viscous Newtonian fluid to the state of a viscoelastic body and thereafter to a solid glass-like state - a fiber. The model is designed to analyze the effect of the physicochemical properties of the melt and the operating parameters of the formation of silicate fibers on the development of crystal defects and on the strength of the fiber, taking into account the cooling rate of the melt jet. The model makes it possible to estimate the temporal and spatial extent of both the temperature region of glass transition and the crystallization zone.

The practical significance of the results obtained.

The results of comprehensive studies carried out during the course of the dissertation work make it possible to scientifically substantiate recommendations for the selection of

raw materials, improve the control of technological parameters of the production of BCF with high and stable strength characteristics, by reducing the number of structural defects. An empirical equation is proposed, which allows calculating the consumption of silicate melt and assessing the productivity of the production of basalt fibers without the need for a large number of additional experiments. The results obtained and the findings of the dissertation can be used in improving technological modes and equipment for the production of BCF and in developing new basalt fiber composites and other widespread products with high durability.

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

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 фильере. 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 формовании 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., **Іваницький 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 формовании 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 фильеры 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 формовании 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 стекл. Современные проблемы физического материаловедения. – 2008. – Т.17. – С. 118-125. *Особистий внесок здобувача: одержання розплавів і стекл, 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 фильере 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 фильере и луковике 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. Горбачов Г.Ф., Сперкач В.С., **Іваницький С.Г.** Дослідження акустичних і в'язко-пружних властивостей розплавів гірських порід. Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки РДПІ. – 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 конференції “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. **Іваницький 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. **Іваницький 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., **Иваницкий 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. Горбачов Г.Ф., Сперкач В.С., **Іваницький С.Г.** Дослідження будови розплавів гірських порід методом акустичної спектроскопії. Тези доповідей І 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., Горбачов 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., Ященко О.М, Горбачов Г.Ф., **Іваницький С.Г.**, Грицак Г.С. Заявл. 15.05.2008. Опубл. 25.11.2008.-Бюл.№ 22.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	19
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1.....	30
СТАН ПРОБЛЕМИ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	30
1.1. Перспективність практичного використання БНВ.....	30
1.1.1. Порівняння хімічних складів базальтових та синтезованих стекол і характеристики отриманих з них неперервних волокон.....	31
1.1.2. Практичне застосування БНВ.....	33
1.2. Основи технології виробництва неперервних силікатних волокон..	34
1.2.1 Одержання неперервних скляних волокон.....	35
1.2.2. Особливості технології одержання БНВ і її вдосконалення.....	35
1.3. Формування одиничних волокон із силікатних розплавів.....	36
1.3.1. Однофільерна установка для дослідження формування волокон.....	36
1.3.2. Основні параметри процесу формування силікатних волокон.....	37
1.3.3. Відмінності формування скляних і базальтових волокон.....	40
1.4. Кристалізаційна здатність силікатних стекол.....	40
1.4.1. Швидкості утворення центрів кристалізації і росту кристалів.....	41
1.4.2. Температури верхньої і нижньої границі кристалізації.....	42
1.4.3. Кристалізаційні властивості розплавів стекол при формуванні волокон.....	43
1.5. Релаксаційні процеси і стадія склування	44
1.6. Оцінка витрати скломаси в виробництві силікатних волокон.....	47
1.7. Теплофізичні властивості силікатних розплавів.....	50
1.7.1. В'язкість	50
1.7.2 Поверхневий натяг	52
1.7.3 Змочувальна здатність.....	53
1.7.4 Густина.....	54
1.7.5. Теплопровідність.....	54
1.7.6. Теплоємність	55
1.7.7. Радіаційні властивості базальтових розплавів.	55
1.8. Механічні властивості силікатних розплавів і волокон.....	56
1.8.1. Модуль пружності.	56
1.8.1.1. Модуль пружності розплавів.	56
1.8.1.2. Модуль пружності волокон.....	57
1.8.2. Основні фактори, що визначають міцність неперервних волокон....	58
1.8.2.1. Хімічний склад.	58
1.8.2.2. Температурний та часовий режими одержання стекол.	59
1.8.2.3. Вплив довжини та діаметра волокон.	60

1.8.2.4.	Швидкість охолодження струменя розплаву.....	61
1.8.3.	Структура силікатних волокон.	62
1.8.4.	Термообробка скляних і базальтових волокон. Кристалізація волокон.....	64
1.9.	Аналіз наукових публікацій по моделюванню процесу формування силікатних волокон з розплавів.....	67
1.9.1.	Моделювання течії розплаву через фільтру.....	67
1.9.2.	Моделювання течії струменя розплаву.....	68
1.10.	Висновки та постановка задач досліджень.....	73
РОЗДІЛ 2.....		77
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ, РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАЗАЛЬТОВИХ РОЗПЛАВІВ І СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЛОКОН.		77
2.1.	Характеристика модельних об'єктів	77
2.1.1.	Хімічний склад стекол.....	77
2.1.2.	Температурний інтервал плавлення гірських порід.	80
2.1.3.	Одержання стекол.	81
2.2.	Методики проведення лабораторних досліджень характеристик силікатних розплавів.....	82
2.2.1.	Динамічна в'язкість.	82
2.2.2.	Густина.	83
2.2.3.	Температура верхньої границі кристалізації.	84
2.2.4.	Поверхневий натяг	85
2.2.5.	Змочувальна здатність.	86
2.2.6.	Модуль пружності.	87
2.3.	Методики дослідження структурно-механічних властивостей силікатних безперервних волокон.	89
2.3.1.	Визначення діаметра.	89
2.3.2.	Модуль Юнга.	89
2.3.3.	Міцність.	91
2.3.4.	Капілярно - пориста структура.	93
2.3.5.	Дослідження поверхні волокон.	93
2.4.	Експериментальне визначення теплофізичних і реологічних властивостей розплавів досліджуваних базальтів.	94
2.4.1.	В'язкість, густина і кристалізаційна здатність.	94
2.4.2.	Поверхневий натяг і змочувальна здатність	98
2.4.3.	Модуль пружності.	100
2.5.	Аналітична залежність в'язкості й поверхневого натягу розплавів від температури.	102
2.6.	Експериментальне визначення структурно-механічних властивостей волокон, отриманих з розплавів досліджуваних базальтів.	104
2.6.1.	Модуль Юнга	104

2.6.2.	Міцність.	105
2.6.3.	Термообробка волокон.....	110
2.6.4.	Дослідження капілярно - пористої структури.	111
2.6.5.	Структура поверхні волокон.	117
2.7.	Висновки по розділу 2.	122
РОЗДІЛ 3.		123
ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ БЕЗПЕРЕРВНИХ ВОЛОКОН З БАЗАЛЬТОВИХ РОЗПЛАВІВ.....		123
3.1.	Експериментальне дослідження процесу формування неперервних силікатних волокон.....	123
3.1.1	Лабораторний стенд формування неперервних силікатних волокон.....	123
3.1.2.	Методики проведення досліджень на лабораторному стенді.....	125
3.1.2.1	Визначення температурного інтервалу вироблення неперервних волокон з розплавів модельних базальтів.....	126
3.1.2.2	Методика визначення витрати розплавів при формуванні неперервних силікатних волокон.....	127
3.1.3	Вплив діаметра фільтри на умови формування неперервних волокон з розплавів модельних базальтів.	128
3.2.	Визначення гідродинамічних параметрів течії силікатних розплавів через фільтру живильника в процесі формування волокон.....	129
3.2.1.	Експериментальне дослідження витрати розплавів досліджуваних базальтів через фільтру.....	130
3.2.2.	Виведення емпіричних рівнянь витрати і швидкості руху базальтових розплавів у фільтрі.	133
3.2.3.	Залежність витрати силікатних розплавів від швидкості витягування волокна.	137
3.3.	Моделювання теплообмінних процесів в фільтрі лабораторного живильника.	139
3.3.1.	Математична модель охолодження силікатних розплавів при протіканні через фільтру.	140
3.3.2.	Визначення температури розплаву на виході з фільтри при різних параметрах формування	144
3.4.	Висновки по розділу 3.....	150
РОЗДІЛ 4.....		151
ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК І РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРИ СКЛУВАННЯ РОЗПЛАВІВ В ЗОНІ ФОРМУВАННЯ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН.....		151
4.1.	Оцінка в'язкості базальтових розплавів при формуванні волокон.	151
4.1.1.	Розрахунок коефіцієнтів рівняння ФФТ.	154

4.1.2.	Виведення аналітичних рівнянь залежності в'язкості від температури для розплавів досліджуваних базальтів.....	155
4.2.	Визначення температури склування силікатних розплавів при формуванні волокон	157
4.2.1.	Оцінка рівноважної швидкості охолодження скломаси.	158
4.2.2.	Розрахунок реальної швидкості охолодження скломаси. Оцінка температури склування.....	162
4.2.3.	Процедура розрахунку температури склування досліджуваних базальтів в залежності від швидкості охолодження.	163
4.2.4.	Результати розрахунку температури склування досліджуваних базальтів в залежності від швидкості охолодження.....	165
4.3.	Реологічний стан скломаси в зоні склування	168
4.4.	Висновки по розділу 4.....	171
РОЗДІЛ 5.....		172
МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ НЕПЕРЕРВНИХ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН.....		172
5.1.	Основні положення моделі.....	172
5.1.1.	Базові рівняння моделі.....	174
5.2.	Аналіз компонентів рівняння руху.....	174
5.2.1.	Напруга витягування волокна.	175
5.2.2.	Капілярний тиск.....	176
5.2.3.	В'язка напруга деформації.....	177
5.3.	Дія пружної напруги в області склування.	177
5.4.	Універсальне рівняння руху при формуванні волокна.	179
5.5.	Виведення рівнянь теплопереносу в струмені.	180
5.5.1.	Розбиття об'єму струменя на поздовжні кільцеві зони.....	181
5.5.2.	Перенос тепла в струмені в осьовому напрямі.	183
5.5.3.	Перенос тепла в струмені в радіальному напрямі.	184
5.5.3.1.	Теплопередача від струменя в повітря за рахунок конвекції.	186
5.5.3.2.	Радіаційне випромінювання з поверхні струменя.	187
5.5.4.	Система рівнянь переносу тепла в струмені.	188
5.6.	Загальна система рівнянь моделі.	189
5.6.1.	Вихідні параметри моделі.	190
5.7.	Аналіз результатів розрахунку.	191
5.8.	Висновки по розділу 5.	199
РОЗДІЛ 6		201
ОБГРУНТУВАННЯ РЕЖИМІВ ФОРМУВАННЯ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН З ПІДВИЩЕНИМИ І СТАБІЛЬНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МІЦНОСТІ.		201
6.1.	Порівняльний аналіз основних факторів, що визначають міцність волокон з модельних базальтів.	201
6.1.1.	Вплив хімічного складу стекол.	202

6.1.2.	Вплив умов одержання стекол	203
6.1.3.	Вплив діаметра волокон.....	205
6.2.	Результати аналітичного дослідження про вплив інтенсивності охолодження розплавів модельних базальтів на міцність волокон.....	206
6.2.1.	Оцінка тривалості перебування розплаву в зоні кристалізації.....	206
6.2.2.	Ступінь охолодження струменя розплаву в залежності від часу перебування в зоні кристалізації та в області склування.....	210
6.2.3.	Вплив режимних параметрів формування на швидкість охолодження розплавів і на міцність волокон з модельних базальтів.....	212
6.3.	Вплив термообробки на кристалізацію та міцність волокон.....	217
6.4.	Вплив умов формування і термообробки на мікропористу структуру базальтових волокон.....	218
6.5	Аналіз і узагальнення отриманих результатів досліджень і їх практичне застосування	221
6.6.	Висновки по розділу 6.....	223
		225
	ВИСНОВКИ.....	
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	228

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

c	- теплоємність;
c_{ac}	- швидкість звуку;
d	- діаметр
E_{μ}	- енергія активації в'язкої течії;
F_{str}	- сила натягу з боку намотуючого пристрою;
G_m	- масова витрата;
g	- прискорення;
H	- рівень розплаву над фільєрою;
$I_{цк}$	- інтенсивність утворення центрів кристалізації;
K_{el}	- модуль пружності;
K_Y	- модуль Юнга;
L	- довжина;
m	- маса;
N	- кількість кільцевих розрахункових зон;
p	- тиск;
Q	- тепловий потік; швидкість охолодження
R	- радіус;
r	- r, z - циліндричні координати; r - радіус
r_0	- середній радіус пор
$\tilde{R}$	- газова стала;
S	- площа;
T	- температура;
T_0	- коефіцієнт рівняння ФФТ;
T_{lk}	- температура розплаву на виході з фільєри;
ΔT_{l0}	- температурний інтервал формування волокон;
V	- об'єм;

- v - швидкість;
 w_{pk} - лінійна швидкість зростання кристалів;
 z, r - циліндричні координати;
 α - коефіцієнт тепловіддачі
 β - стисливість;
 χ_{Ps} - коефіцієнт Пуассона;
 ε - деформація;
 λ - коефіцієнт теплопровідності;
 $\tilde{\lambda}$ - коефіцієнт Дарсі;
 μ - динамічна в'язкість;
 η - кінематична в'язкість;
 P_e - міцність волокна;
 θ_m - крайовий кут змочування;
 ρ - густина;
 σ - коефіцієнт поверхневого натягу;
 τ - час;
 $\bar{\tau}_{rel}$ - час релаксації;
 ζ - коефіцієнт гідравлічного опору.

Індекси

- 0 - початкове значення;
 a - повітря;
 ad - адгезія;
 con - конвективний;
 dr - крапля;
 eq - рівноважний;
 el - пружний;
 gl - склування;
 j - струмінь;

- l - рідина, розплав;
 k - значення параметру на виході з фільери;
 rad - радіаційний;
 st - стандартний;
 str - розтягнення;
 w - стінка фільери;
 v - волокно;
 вгк - верхня границя кристалізації
 ϕ - фільера.

Безрозмірні числа (критерії)

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda} \quad - \text{число Нуссельта};$$

$$Re = \frac{vd}{\eta} \quad - \text{число Рейнольдса.}$$

Умовні скорочення

- БНВ - базальтове неперервне волокно;
 НСВ - неперервне скляне волокно
 SEM, (SEM) - скануюча електронна мікроскопія

ВСТУП

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 стекол. Переваги БНВ ґрунтуються ще і на практично необмеженій сировинній базі – гірських породах з особливим мінералогічним складом. Це обумовлює перспективність використання базальтоволокнистих виробів, які мають замінити подібні скловолокнисті 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 стекол 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 волокноутворення, 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 волокноутворення 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 волокноутворення 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.

6. 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 стекол, 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 однофільєрний 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 волокноутворення, релаксаційні, реологічні, гідродинамічні і термічні процеси при формуванні волокон).

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Отримало подальший розвиток вивчення впливу хімічного складу базальтових порід і стекол 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 фільтри, 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 волокноутворенні.

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 волокноутворенні, 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.

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 фільєрному 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 базальтоволоконних 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 стекол, розплавів і волокон, а також вивчення їх властивостей проводилося спільно з співробітниками базальтової лабораторії ІІМ 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 «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: 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.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПРОБЛЕМИ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Розвиток сучасних технологій обумовлює необхідність в розробці матеріалів з заданими характеристиками, в першу чергу композиційних, міцність яких вище, чим в легованій сталі і при цьому більш легких і довговічних. В композиційних матеріалах в якості армуючого компонента використовуються неперервні базальтові, вуглецеві, карбідкремнієві, скляні та інші види волокон [1-15]. Масовому використанню в різних сферах композитів з одними з найкращих, за якістю, вуглецевими і карбідкремнієвими волокнами перешкоджає їх висока вартість [5-8]. Широке розповсюдження в різних сферах, в зв'язку з порівняно низькою вартістю та високими технічними показниками, в різних галузях промисловості знаходять композиційні матеріали на основі неперервних скляних волокон (НСВ), а в останній час і базальтових неперервних волокон (БНВ) [4; 13-15].

1.1 Перспективність практичного використання БНВ

Переваги використання БНВ при виготовленні композитів обумовлені найбільш прийнятними показниками за критеріями ціна–якість порівняно зі скляними та вуглецевими волокнами [8-11; 15-16]. Це обумовлено тим, що БНВ мають високі експлуатаційні характеристики та виготовляються з дешевої вихідної сировини - гірських порід, запаси яких практично необмежені [8-12; 15-27]. Україна володіє розвіданими родовищами базальтових порід, що експлуатуються, які по мінералогічному складу найбільш придатні для виробництва таких волокон [17-22].

Таким чином, БНВ представляють інтерес для спеціалістів та вчених в галузі матеріалознавства як перспективний матеріал, що стане ефективним замінником скляних, а в деяких випадках і вуглецевих волокон, при розробці нових композитних та інших виробів [4-11; 15].

1.1.1 Порівняння хімічних складів базальтових та синтезованих стекел і характеристики отриманих з них неперервних волокон

Стекла з природних базальтів та штучно синтезовані стекла з нормованими добавками тих чи інших оксидів металів та інших складових відносяться до класу силікатних стекел, в яких переважає вміст SiO_2 [1-2; 28-30]. Тому базальтові стекла можна розглядати як різновид стекел з специфічним хімічним складом. Разом з тим, базальтові й скляні волокна, отримані з стекел, які близькі за хімічним складом, мають різні фізико-хімічні властивості. Це пояснюється тим, що на відміну від синтезованих стекел, що утворилося при плавленні шихти, компонентами при плавленні гірських порід є не окремі окисли, а їх сполуки - мінерали: піроксен, авгіт, олівін, діопсид, анортит та інші, а належна гірській породі структура з специфічним мінеральним складом зберігається і в розплаві при формуванні волокна [17-22; 31]. Кристалохімічна структура базальтових гірських порід, у тому числі порід України, детально розглядаються в роботах [32-39].

Для виготовлення НСВ синтезовані стекла самих різних складів, від однокомпонентних кварцевих (SiO_2 близько 100%) до багатоконпонентних з вмісткістю різних комбінацій неорганічних оксидів. На сьогодні найбільш широко використовуються НСВ, що виготовлені з алюмоборосилікатних стекел марки Е і мають високі технічні показники, їх частка складає майже 90% від усіх скляних волокон що виробляються у світі. Інші 10% відносяться до волокон спеціального призначення (тип А, С, S та ін.) з специфічними характеристиками [1-2; 40-41]. Базальти різних родовищ відрізняються хімічним складом і можуть бути придатні для отримання різних типів волокон.

Порівняння хімічного складу стекел з гірських порід типу базальтів, що використовуються для виробництва БНВ та скла типу Е - для виробництва НСВ за даними [1-2] представлено в таблиці 1.1. З табл.1.1 видно, що за своїм хімічним складом базальтові стекла близькі до скла Е, але в них відсутній оксид бору B_2O_3 . Специфічною особливістю хімічного складу базальтів є великий вміст оксидів

заліза (від 7 до 13,5%). Саме це обумовлює присутність таких характерних властивостей їх розплавів як висока кристалізаційна здатність, вкрай мала поглинальна здатність, підвищена змочуваність платиновородієвого сплаву, висока термостабільність [42-44].

Таблиця 1.1 - Хімічний склад синтезованих та базальтових стекол для отримання НСВ та БНВ [1-2].

Тип скла	Склад, мас.%								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	$\frac{F_2}{SO_3}$	Na ₂ O + K ₂ O	FeO + Fe ₂ O ₃
Е	52-56	4-10	11-15	17-23	0,4-5	-	0,2-0,7	0-1,0	0-0,5
Базальтове	47,5-55	-	14-20	7-11	3-8,5	0,2-2	0-0,2	2,5-7,5	7-13,5

Відмінною ознакою неперервних волокон, що відрізняє їх від інших видів волокон, які використовуються в промисловості є їх довжина, що може перевищувати 30 км [1-3; 18; 42].

В таблиці 1.2 представлені механічні властивості БНВ, НСВ з скла Е, а також неперервних вуглецевих волокон. В цій же таблиці вказані інтервали температур, які витримують ці волокна без зниження якісних показників.

Таблиця 1.2 - Механічні і термостійкі властивості неперервних скляних, базальтових та вуглецевих волокон [8].

Властивості	Тип волокна		
	Базальтове волокно	Волокно з скла Е	Вуглецеве волокно
Міцність на розтягнення, ГПа	3,0 – 4,84	3,1 – 4,8	3,5 – 6,0
Модуль пружності, ГПа	79,3 – 93,1	72,5 – 75,5	230 – 600
Подовження до розриву, %	3,1	4,7	1,5 – 2,0
Діаметр волокна, мкм	6 - 21	6 - 21	5 – 15
Робочий інтервал температур, °С	-260...+700	-50...+380	-50...+700

Приведені в таблиці 1.2 дані показують, що у базальтових волокон найширший робочий інтервал температур використання. Базальтові волокна можуть експлуатуватися без втрати якості в широкому діапазоні температур, від -260 до $+700^{\circ}\text{C}$, тоді як робочий діапазон скляних волокон лежить в межах від -50 до $+380^{\circ}\text{C}$. За верхньою температурою цього інтервалу базальтові волокна можна порівняти з вуглецевими волокнами, а за нижніми, від'ємними, показниками - БНВ перевершують їх. За механічними властивостями базальтові волокна близькі до волокон зі скла Е та поступаються за цими показниками тільки вуглецевим і карбідкремнієвим волокнам, які значно дорожчі. Саме механічні властивості БНВ та НСВ в значній мірі визначають можливість їх використання як наповнювачів для композитів.

За комплексом основних технічних характеристик, в тому числі механічних (міцності на розрив, модуля пружності), хімічних (кислото- та лугостійкості), високої адгезійної взаємодії з в'язучими, низької гігроскопічності, температурному інтервалу експлуатації та довговічності неперервні базальтові волокна кращі за волокна з синтезованих стекол [2-4; 6-12; 15-22; 42; 45-47].

1.1.2 Практичне застосування БНВ

За даними [13-14] на теперешній час більше 60% композитів в світі виготовляються на основі НСВ. Але завдяки вищевказаним перевагам БНВ, стабільності їх властивостей при тривалій експлуатації в різних умовах, гарна адгезія до в'язучих робить ці волокна більш перспективними для використання у виробництві композиційних матеріалів і інших виробів різного призначення.

У більшості випадків БНВ використовують у вигляді ровінга - комплексної базальтової нитки, що представляє собою пучок паралельно покладених елементарних волокон, скріплених замаслювачем. Взагалі, як вид волокон, неперервними вважаються волокна з діаметром 5-14 мкм, що застосовують як армуючий наповнювач при виробництві базальтопластиків на основі полімерних і

неорганічних матриць [21; 47]. Волокна з діаметрами 15-24 мкм формально відносять до потовщених і використовують як армуючий наповнювач композитів з органічним і мінеральним сполучним (бетон, асфальт, гіпс і т.п.) [7; 10; 15; 48]. Як вихідний матеріал базальтові волокна застосовуються для виробництва різних тканин спеціального призначення (вогнезахисного одягу, протипожежних рукавів, армування труб і т.п.) [8-11; 15].

З огляду на екологічність базальтових волокон, відсутність небезпечних для здоров'я людей речовин, а також їх горючо- і вибухобезпечність, вони повністю замінили канцерогенний азбест у всіх областях його застосування [8; 49-50]. Використання базальтових волокон в виробах, завдяки їх малій густині, дозволяє зменшити вагу конструкцій, так, наприклад, майже 10 кг залізобетону можна замінити 1 кг цементного матеріалу армованого базальтовими волокнами [8; 10-11].

У різних галузях промисловості, таких як атомна енергетика, автомобілебудування, дорожнє будівництво, авіаційна й космічна техніка та інших, вироби із БНВ можуть бути не тільки замінниками металу, але і успішно суперничати із виробами з НСВ та вуглецевих волокон [3-4; 7; 47]. За основними характеристиками базальтопластики перевершують склопластики. Перспективно і створення гібридних матеріалів з використанням одночасно сумісних між собою базальтових та вуглецевих волокон в одному виробі [11].

1.2. Основи технології виробництва неперервних силікатних волокон

Технологічний процес одержання неперервних силікатних волокон складається з наступних основних етапів:

1) виготовлення й підготовка сировини; 2) нагрівання й плавлення вихідної твердої подрібненої сировини; 3) розігрів розплаву для одержання необхідного ступеня аморфності й плавлення тугоплавких включень; 4) гомогенізація розплаву перед виробленням; 5) витікання розплаву через фільтри живильника; 6) витягування, формування й охолодження волокна; 7) замаслювання волокон і з'єднання їх у нитку; 8) розкладка нитки й намотування її на бобіни.

1.2.1. Одержання неперервних скляних волокон

Сучасна одностадійна технологія виробництва НСВ найбільш енергоефективна і забезпечує низьку собівартість продукції [1-2; 40]. Волокна формуються безпосередньо із скломаси, що надходить із склопечі, у якій при високій температурі відбувається плавлення й гомогенізація вихідної шихти.

Принципова особливість виробництва скляних волокон полягає в попередній підготовці синтезованої сировини. Для виробництва НСВ використовується шихта, до складу якої входять бура, сода, кремнезем, глинозем й інші складові [1-2; 13]. Найбільш важливою, з погляду керування якісними показниками одержуваних волокон, є стадія силікатоутворення, на якій шихта переміщується при високій температурі та у результаті складних термічних і хімічних перетворень стає однорідним розплавом [1-2; 51-52].

1.2.2. Особливості технології одержання БНВ і її вдосконалення

Технологія виробництва БНВ спочатку розвивалася на базі одностадійної технології одержання НСВ [42; 51-55]. Однак безпосереднє використання технологій і плавильних установок виробництва НСВ для одержання БНВ привело до незадовільних результатів. Це пояснюється наявністю в базальтових гірських породах мінерального складу, що обумовлює принципові розходження фізичних, хімічних і реологічних властивостей розплавів базальтів і синтезованих стекл.

Таким чином, в основі концепції розробки технології виробництва БНВ, закладена ідея однокомпонентності вихідної сировини – гірських порід, в яких стадія силікатоутворення вже відбулася природним шляхом [18; 21; 42; 56].

Подальший розвиток технології виробництва БНВ проходив у створеній на початку 80-х років минулого століття в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича науково-дослідній лабораторії базальтових волокон (НДЛБВ), яка на той період була головною і ведучою організацією з базальтових технологій.

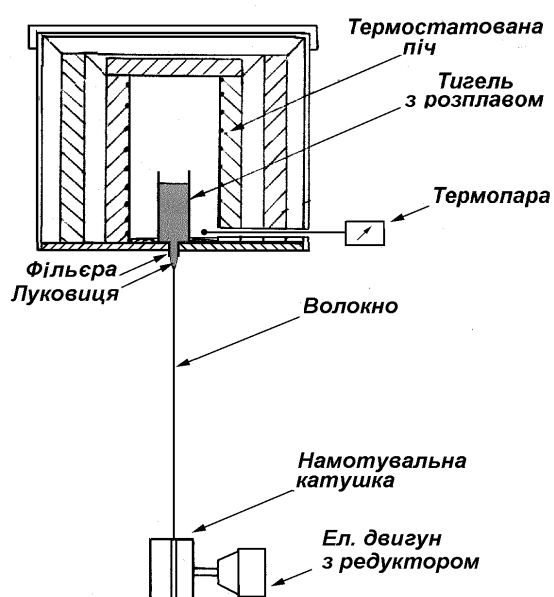
Проведені в НДЛБВ дослідження хімічних і мінералогічних властивостей базальтів, особливостей отримання стекл, вивчення властивостей отриманих з них розплавів та умов волокнуутворення дозволило вдосконалити і науково обґрунтувати цю технологію з застосуванням різних видів сировини [4; 7; 12; 19-20; 42; 55-64]. В роботі [42] представлена схема і опис розробленої в НДЛБВ дослідно-промислової установки виробництва БНВ, на якій виконуються послідовності технологічних операцій, описаних на початку цього підрозділу.

Однак, з розвитком виробництва БНВ виникла необхідність подальшого вдосконалення технології, зокрема у напрямку отримання волокон і виробів з них зі стабільними властивостями міцності. Для цього необхідно розглянути причини та надати наукове обґрунтування по-перше, великих розбіжностей показників міцності волокон, отриманих в промислових умовах, та по-друге, зниження міцності волокон в процесі їх експлуатації.

1.3 Формування одиничних волокон із силікатних розплавів

1.3.1 Однофільерна установка для дослідження формування волокон

Для обґрунтування режимів промислового виробництва якісних силікатних волокон із конкретного типу сировини доцільно проводити лабораторні дослідження на однофільерній установці (стенді), схема якої представлена на рис. 1.1.



На стенді вивчаються умови волокнуутворення, отримують елементарне волокно з силікатних розплавів при різних режимних параметрах.

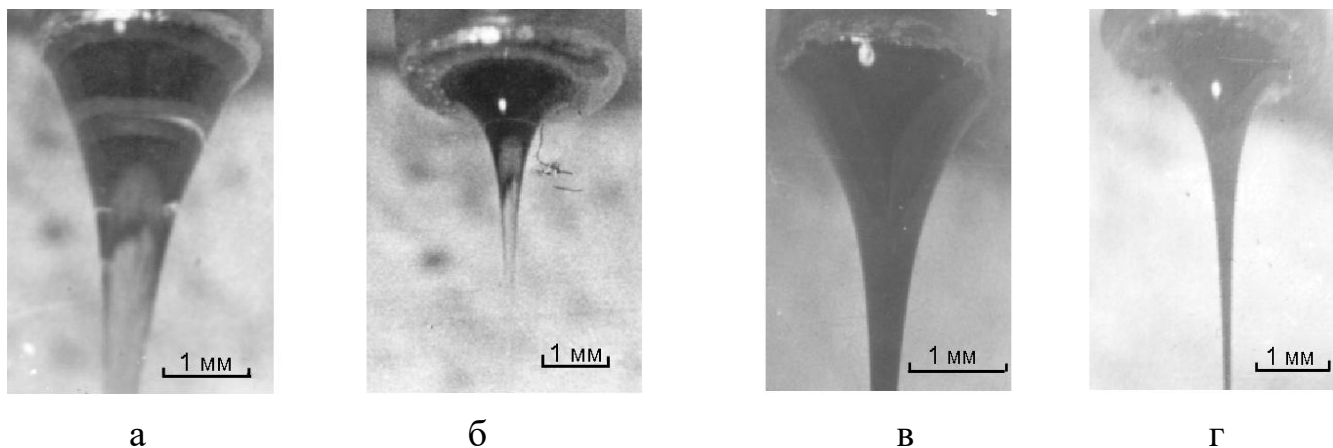
Рис.1.1 - Схема типової лабораторної однофільерної установки для одержання силікатних волокон.

Завдяки різним швидкостям обертання барабану, на яке намотується волокно змінюються натяги у струмені і волокні, що дозволяє формувати волокно відповідного діаметра. За таким принципом працюють різні однофільєрні лабораторні стенди для дослідження умов формування скляних і базальтових волокон та вивчаються закономірності волокноутворення [1; 42; 46; 56-59; 65-79].

1.3.2. Основні параметри процесу формування силікатних волокон

На даний час накопичена велика база експериментальних даних, яка визначає основні режимні параметри формування силікатних волокон та їх вплив на закономірності цього процесу. Формування безперервного силікатного волокна розглядається як сукупність гідродинамічних, реологічних і фізико-хімічних процесів в струмені рідкого розплаву, що витікає з фільєри. В процесі його деформування під дією розтягуючої напруги і наступного отвердіння в результаті охолодження забезпечується перетворення скломаси у тверде волокно [1; 18; 40; 42; 51-60; 63-76]. Умовно цей процес можна розділити на два етапи. На першому етапі розглядається протікання розплава через фільєру і його охолодження. На другому етапі, безпосередньо за виходом з фільєри, утворюється, так звана, «луковиця» конусоподібної форми, з якої під дією намотуючого пристрою витягується струмень, діаметр якого в результаті деформування різко зменшується. Це відбувається при швидкому охолодженні струменя, що призводить до твердіння скломаси і фіксації постійного діаметра волокна. Саме на другому етапі, у нижній частині луковиці відбувається безпосередньо процес волокноутворення, який супроводжується різноманітними явищами, і в значній мірі визначається ступінь стабільності процесу формування і якість одержуваного безперервного волокна. Тому ділянка луковиці-струменя, на якому відбувається другий, основний процес отримання волокна характеризується поняттям зони формування [1; 40; 42; 46; 55-57; 67-73; 80-82].

На рис. 1.2 представлені типові фотографії видимої ділянки луковиць розплаву синтетичного скла й розплаву базальту при двох різних значеннях температури розплаву в печі однофільєрного живильника (по даним [57]).



а - $T_{l0}=1350^{\circ}\text{C}$; б - $T_{l0}=1260^{\circ}\text{C}$; в - $T_{l0}=1450^{\circ}\text{C}$; г - $T_{l0}=1390^{\circ}\text{C}$

Рис. 1.2 - Фотографії форми луковиць розплаву, що утворюються на виході з фільєри алюмоборосилікатного скла (а,б) і базальту Марнеульського родовища (в,г) при двох значеннях температури вироблення [57].

З конфігурацією луковиці пов'язані важливі характеристики формування волокон, такі як витрата скломаси, швидкість руху й прискорення струменя розплаву в різних її перетинах, тривалість формування [1; 40; 52; 72].

Через порівняно малий об'єм луковиці й швидку зміну швидкості руху розплаву в зоні формування, важко виміряти температурні й швидкісні поля усередині луковиці експериментально [68-73; 83-84].

Здатність розплавів до волокноутворення прийнято характеризувати відношенням їх в'язкості до поверхневого натягу (μ_l/σ). Чим більша величина μ_l/σ , тим вища здатність розплаву до утворення волокон [1; 40; 52; 55-57; 83-84]. При високих температурах величина μ_l/σ зменшується, тому що в'язкість силікатних розплавів знижується набагато швидше, ніж поверхневий натяг і роль капілярних сил стає переважною. При цьому волокноутворення стає нестійким внаслідок можливості краплинного розпаду струменя розплаву або розриву волокна

через виникнення капілярних хвиль великої амплітуди [1; 42; 70-73; 84-85]. При високій температурі також підсилюється змочувальна здатність, особливо базальтових розплавів, що може призвести до їх затікання на зовнішню поверхню фільтри [19; 42; 55-58; 86-87]. Зниження температури розплаву до значень температури верхньої границі кристалізації $T_{\text{вгк}}$ унеможливило подальше витікання розплаву через фільтр, а занадто висока в'язкість розплаву спричиняє виникнення деформацій і обриву у струмені [1; 40; 42; 52; 55-56; 88-89].

Таким чином, для даного типу розплаву можна визначити інтервал температур при яких можливо стабільне витягування неперервного волокна. В літературі зустрічаються терміни *робочий інтервал температур формування*, *температурний інтервал формування* та інші [1; 40; 52; 80]. При цьому не завжди зрозуміло як визначаються ці температури. Різні автори пропонують визначати їх в печі, на вході або виході фільтри, в області твердіння скломаси, чи в усій зоні формуння, від стану плинності до стану затвердіння скломаси. Така ж невизначеність існує і для поняття робочих в'язкостей формування, або в'язкості в інтервалі формування [1-2; 40; 52].

Для лабораторного однофільтрного живильника практично і технологічно більш обґрунтований термін, що давно використовується при дослідженні базальтових волокон - *температурний інтервал вироблення волокон*, який відповідає температурам на вході в фільтр, при стабільному витягуванні неперервного волокна. Ці температури точно контролюються і визначаються за допомогою термопар і відповідають температурі розплаву в тиглі з фільтрою, який знаходиться у термостатичній печі. Ці температури в подальшому будемо називати також як початкові в процесі витягування волокон і позначати T_{l0} .

В інтервалі вироблення волокон співвідношення в'язкості, поверхневого натягу кристалізаційних властивостей та змочування розплаву забезпечує формування волокна. Слід зазначити, що верхня границя температурного інтервалу вироблення не може перевищувати максимальну температуру експлуатації матеріалу з якого вироблений живильник, платино-родієвого або іншого жаростійкого сплаву. Параметр μ_l/σ при цій температурі також не може бути занадто низьким.

Кристалізаційні властивості розплавів впливають на нижню границю температурного інтервалу вироблення волокон [1; 40; 42; 52; 56-57].

1.3.3 Відмінності формування скляних і базальтових волокон

Процеси формування скляних і базальтових волокон багато в чому схожі. Відмінності зв'язані, у першу чергу, з розбіжністю властивостей базальтів й синтезованих стекол. Для базальтових розплавів здатність до волокноутворення μ_l/σ в температурному інтервалі вироблення значно нижча, ніж у розплавів скла Е. Розплави базальтів мають досить високу змочувальну здатність. Кристалізаційна здатність розплавів гірських порід в порівнянні з стеклами значно вища. Значення температури верхньої границі кристалізації $T_{\text{вгк}}$ в базальтах на 100-170°C вища, ніж для скла Е [2; 42; 55; 57]. Швидкості утворення центрів кристалізації й швидкості росту кристалів у базальтів в сотні разів вищі, ніж у скла Е [18; 34; 42; 56-57]. В інтервалі температур формування базальтові розплави мають більш круту, ніж розплави стекол, залежність в'язкості від температури. Ці фактори істотно звужують інтервал температур вироблення базальтових волокон в порівнянні з розплавами скла Е [34; 42; 56-57; 89-91]. Також мають значення і відмінності радіаційних властивостей базальтових розплавів від розплавів стекол [42; 61-62; 92].

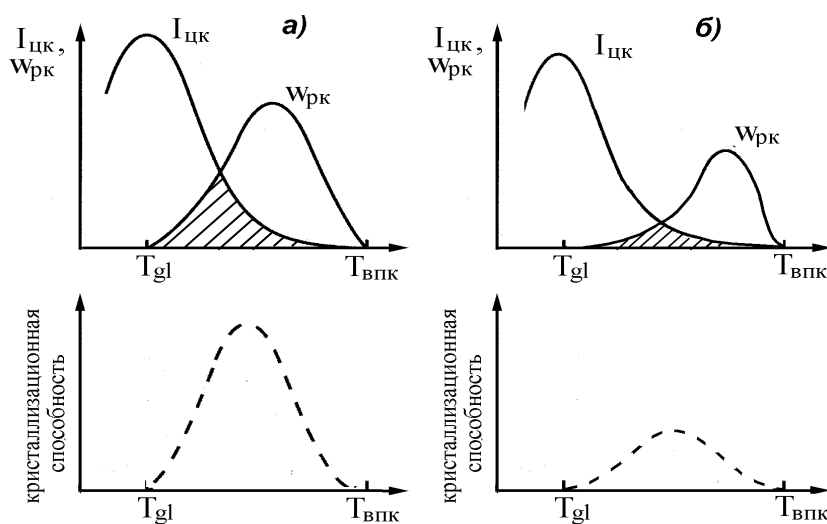
1.4 Кристалізаційна здатність силікатних стекол

Схильність скла до кристалізації прийнято називати кристалізаційною здатністю, яка визначається наступними показниками: швидкістю утворення центрів кристалізації $I_{\text{цк}}$ та лінійною швидкістю зростання кристалів $w_{\text{рк}}$, температурами верхньої $T_{\text{вгк}}$ та нижньої $T_{\text{нгк}}$ границь кристалізації [88; 93-100]. Кристалізаційні властивості скломаси негативно впливають на стабільність процесу волокноутворення та призводять до втрати міцності волокон за рахунок утворення великої кількості кристалічних дефектів і є причиною обривності при формуванні

силікатних волокон [1-2; 40; 42; 57; 79; 88; 101].

1.4.1. Швидкості утворення центрів кристалізації і росту кристалів

Швидкість утворення центрів кристалізації - це кількість кристалічних зародків, які утворюються в одиницю часу в одиниці об'єму. Швидкістю росту кристалів $w_{рк}$ визивають лінійне збільшення розмірів кристалів в одиницю часу. Величини $I_{цк}$ та $w_{рк}$ залежать від температури, як показано на рис. 1.3. Для одного і того ж скла $I_{цк}$ та $w_{рк}$ досягають найбільших значень при різних температурах. Максимум $I_{цк}$ завжди спостерігається при меншій температурі, чим максимум $w_{рк}$, так як більш холодний розплав пересичується окремими компонентами, які полегшують утворення центрів кристалізації. Однак зі зниженням температури сильно збільшується в'язкість скла, що перешкоджає як утворенню кристалічних зародків так і їх росту при низьких температурах [1-2; 93-98; 102-105].



Значення максимумів $I_{цк} = f(T_l)$ і $w_{рк} = f(T_l)$ високі і взаємно зближені

- висока кристалізаційна здатність (а); низькі і взаємно віддалені

- низька кристалізаційна здатність (б)

Рис.1.3 - Схематичне зображення кривих Таммана і кристалізаційної здатності силікатних розплавів [105]

Температурні залежності $I_{\text{цк}} = f(T_l)$ та $w_{\text{рк}} = f(T_l)$, відомі як криві Таммана, широко використовуються дослідниками для аналізу кристалізаційної здатності стекл і базальтів, в тому числі в процесах волокноутворення [2; 55; 88; 93-105]. Фізичне обґрунтування кривих Таммана стосовно синтетичних стекл міститься в роботах [33; 97; 105-107]. Кристалізаційна здатність стекл обумовлена характером кривих $I_{\text{цк}} = f(T_l)$ та $w_{\text{рк}} = f(T_l)$. Як видно з рис. 1.3, чим вище значення кривих Таммана і чим ближче один до одного вони розташовані, та чим більша площа охоплена одночасно цими кривими, тим легше кристалізується скло. Кристалізаційна здатність стекл визначається не просто накладанням кривих $I_{\text{цк}} = f(T_l)$ та $w_{\text{рк}} = f(T_l)$, а добутком вірогідностей одночасних процесів зародження та росту кристалів [105]. Оптимальні умови для кристалізації скломаси визначаються значеннями температур, які відповідають максимальним значенням $I_{\text{цк}}$ і $w_{\text{рк}}$, тривалістю витримки скломаси при вказаних температурах, а також складом скла [97].

Інтенсивність кристалізації в зоні формування для конкретного силікату можна оцінити шляхом експериментального визначення залежностей $I_{\text{цк}} = f(T_l)$ та $w_{\text{рк}} = f(T_l)$. Проте проведення таких експериментів надзвичайне трудомістке, а методи точного розрахунку кристалізаційних характеристик стекл доки ще не розроблені [2; 105]. Немилов [105], аналізуючи методи виміру $I_{\text{цк}}$ та $w_{\text{рк}}$ відмічає, що навіть локалізація положення максимумів кривих Таммана на шкалі температур, не говорячи про чисельну оцінку пікових значень $w_{\text{рк}}$ и $I_{\text{цк}}$, пов'язана з великими труднощами при проведенні експерименту.

1.4.2 Температури верхньої і нижньої границі кристалізації

За визначенням, $T_{\text{вгк}}$ - це температура, при якій в склі в процесі охолодження розплава з'являються видимі під мікроскопом кристали, а $T_{\text{нгк}}$ відповідає

температурі, при якій перші видимі під мікроскопом кристали з'являються в процесі нагрівання холодного зразка скловолокна. При температурах $T_l > T_{\text{вгк}}$ розплав не кристалізується, незалежно від тривалості перебування при цій температурі. Температура нижньої границі кристалізації $T_{\text{нгк}}$ більш умовна, так як залежить від часу перебування скла при цій температурі та від його термічної предісторії [93-98].

1.4.3 Кристалізаційні властивості розплавів стекол при формуванні волокон

При формуванні силікатних волокон при температурах $T_l > T_{\text{вгк}}$, коли розплав знаходиться в фільтрі, або близько її виходу, кристалізація майже відсутня і, отже, температура $T_{\text{вгк}}$ обмежує згори зону формування, в якій можуть утворюватися кристалічні дефекти [1-2; 57; 59].

У центральній області зони формування ($T_{\text{вгк}} \leq T_l < T_{gl}$) починається процес кристалізації, в якому $w_{\text{рк}}$ зростає значно швидше, ніж $I_{\text{цк}}$, тому максимум кривої $w_{\text{рк}} = f(T_l)$ спостерігається при більш високих температурах (рис. 1.3). Але, хоча значення $w_{\text{рк}}$ після піку починають зменшуватися, наростання $I_{\text{цк}}$ продовжується. Взагалі, розвиток кристалізації обумовлений протидією між двома конкуруючими чинниками - схильністю переохолодженого розплаву до кристалізації при зниженні температури і одночасним збільшенням в'язкості. У кінці зони формування ($T_l \rightarrow T_{gl}$) кристалізація практично припиняється із-за швидкого наростання в'язкості і фіксації замороженої аморфної структури [105-109]. В [105] показано, що для розплавів силікатних стекол максимум кривої $I_{\text{цк}} = f(T_l)$ дуже близький до температури склування T_{gl} . Тому температурну область кристалізації можна характеризувати інтервалом $T_{\text{вгк}} \div T_{gl}$, який тим менший, чим менше значення $T_{\text{вгк}}$, та вище значення T_{gl} .

При високій кристалізаційній здатності розплаву (рис. 1.3, а), при одночасних

процесах зародження і зростання кристалів в інтервалі $T_{\text{вгк}} \div T_{\text{gl}}$ при формуванні волокон утворюється більше число мікрокристалів критичного розміру. При низькій кристалізаційній здатності (рис. 1.3, б) кристалізація ускладнена і такий розплав утворює волокно майже без мікрокристалів. Таким чином, висока кристалізаційна здатність розплавів є однією з основних причин зародження дефектів, і тому, при формуванні волокон слід враховувати показники $I_{\text{цк}}$, $w_{\text{рк}}$ та $T_{\text{вгк}}$. В виробництві якісних скляних і базальтових волокон придатні розплави гірських порід, в яких значення $w_{\text{рк}}$ не перевищують $0,7 \cdot 10^{-8}$ м/с [1-2; 57]. В базальтових розплавах значення $I_{\text{цк}}$ та $w_{\text{рк}}$, а також $T_{\text{вгк}}$ суттєво вищі чим у склі Е, що значно ускладнює отримання волокон з малим числом дефектів та високою міцністю [42; 57; 93; 108]. Очевидно, що криві Таммана можуть бути використані тільки для якісної оцінки кристалізаційної здатності стекол, різних за своїм складом.

1.5 Релаксаційні процеси і стадія склування

Силікатні стекла є аморфними речовинами і при охолодженні переходять від закономірностей рідкого стану до властивостей і закономірностей твердого стану внаслідок переходу, який називають структурним склуванням [107; 110-115]. При високих температурах, коли скло знаходиться в рідкому стані у вигляді розплаву, його структура рівноважна і встигає змінюватися вслід за зміною температури. При цьому, усереднений по сукупності великого числа молекул рідини час їх коливань на відстані менше 1 нм, що називається часом релаксації $\bar{\tau}_{\text{rel}}$, є вкрай малим [29; 34; 81; 105; 107; 110-111; 116-118].

При швидкому охолодженні розплаву зміна його структури починає відставати від зміни температури і перестає бути рівноважною, а значення $\bar{\tau}_{\text{rel}}$ зростає. В області склування відбуваються зміни структури, обумовлені підвищенням $\bar{\tau}_{\text{rel}}$.

Відповідна цьому стану структури розплаву температура T_{gl1} визначає *верхню температурну границю області склування* для цього скла [105; 108; 114].

Починаючи з деякої температури $T_{gl2} < T_{gl1}$, $\bar{\tau}_{rel}$ стає настільки великим, що при подальшому зниженні температури зміна структури майже припиняється. Температура T_{gl2} визначає *нижню границю області склування розплаву* цього скла. Процеси склування силікатного розплаву здійснюються в температурній області $\Delta T_{gl} = T_{gl1} - T_{gl2} \approx 20 \div 30^\circ\text{C}$ [119-121]. Перехід між рідким і твердим станом для кожного скла характеризується, умовно, однією певною температурою, що називається, температурою склування T_{gl} даного скла, яка довільно вибирається в інтервалі $T_{gl1} \div T_{gl2}$. По визначенню Немілова [105], температура склування T_{gl} - це температура, що відповідає перетинанню кривих властивостей метастабільної (переохолодженої) рідини й властивостей стану із замороженою структурою (скла). В області склування такі властивості розплавів як стисливість β , модуль пружності K_{el} , а також теплоємність різко змінюються [29; 105; 108; 114].

При температурах $T < T_{gl2}$ аморфна речовина перебуває у твердому стані і називається склом [34; 96-97; 105; 122-123]. По загальноприйнятій оцінці, скло - це стан рідини із замороженою структурою [1-2; 28-29, 105-107, 117-118; 122-126].

В виробництві стекол за стандартну температуру склування T_{gl} для даного силікату прийняте значення, отримане при швидкості охолодження $Q_{st} = 3 \text{ K/хв}$, якому приблизно відповідає в'язкість $10^{12} \text{ Па}\cdot\text{с}$, яка визначається фізичними методами [1; 29; 105-109; 127]. При охолодженні аморфного розплава його властивості залежать не тільки від температури, але й від швидкості охолодження $dT_l/d\tau$, яка визначає положення області склування на шкалі температур. Бартенев уперше чітко показав, що при збільшенні швидкості охолодження $dT_l/d\tau$ величина температури склування T_{gl} силікатного скла підвищується [127-128]. Згідно з експериментальними даними, при зміні $dT_l/d\tau$ в 10 разів температура склування

силікатних стекол зміщується на 25-30 °С [33]. При миттєвому охолодженні структура скла близька до вихідного розплаву [81; 118].

В роботах [127-129] Бартенєвим було запропоновано і обґрунтовано емпіричне рівняння, що зв'язує температуру склування синтезованих стекол зі швидкістю охолодження розплаву. Це рівняння широко використовується для аналітичної оцінки T_{gl} стекол різного складу в залежності від умов охолодження розплавів, як у технологіях виробництва масивних стекол, так і з метою вибору й обґрунтування оптимальних режимів формування НСВ з високими технічними показниками [1; 46; 70-71; 75; 129-132].

При виробництві безперервних волокон з силікатних стекол $dT_l/d\tau$ різко наростає і досягає величин близько $10^5 - 10^6$ К/с. Отже, і область склування при цьому повинна починатися при більш високих температурах, а в'язкість скломаси, відповідно, буде на декілька порядків нижче [130-135].

При витягуванні волокон, в області склування, одночасно із структурною релаксацією відбувається також механічна релаксація або релаксація напруги, яка описується реологічним законом Максвелла про молекулярну релаксацію напруги. Рівняння Максвелла, що впливає з цього закону, пов'язує час механічної релаксації $\bar{\tau}_M$ з в'язкістю розплаву [1; 105-108; 136-138].

За характером релаксації структури скломаси область формування волокна розділяють на зони, у яких часи $\bar{\tau}_{rel}$ і $\bar{\tau}_M$ спочатку істотно менше, потім порівнянні, нарешті, набагато перевищують характерний час охолодження волокна [121]. Такий підхід вносить невизначеність в оцінці стадії склування через неточність визначення її границь $T_{gl1} \div T_{gl2}$ а отже і T_{gl} , реологічних і механічних характеристик струменя на цій ділянці, а отже і розмірів області формування волокна. Тому при розгляді трансформації струменя скломаси з рідкого у твердий стан використовують інший підхід, у якому областю формування вважається ділянка струменя, що перебуває між перетинами, де швидкість струменя змінюється від швидкості розплаву на виході з фільєри до швидкості витягування волокна

[1; 69-74; 78; 83; 108]. При такому визначенні довжина області формування волокна обмежується закінченням процесу деформації скломаси.

Визначення вузької області склування в струмені розплаву, оцінка температури склування в цій області базується на теоретичному аналізі форми луковиці, процесів охолодження в струмені при формуванні волокон [127; 131; 138]. Також необхідно враховувати, що в області склування перехід від рідкого стану розплаву до твердого волокна проходить через в'язко-пружний стан, що також має вплив на механічні показники силікатних волокон [107; 139-141].

1.6 Оцінка витрати скломаси в виробництві силікатних волокон

При виробництві силікатних волокон одною з найважливіших задач є розрахунок продуктивності процесу, визначення раціональних геометричних розмірів фільтр та обґрунтування оптимальних режимів роботи. Для цього встановлюють аналітичну залежність між об'ємною витратою G_V (дебітом) скломаси при виробництві волокон та параметрами процесу формування волокна – температурою, що пов'язана з в'язкістю скломаси μ_l , та рівнем розплаву в живильнику H , діаметром d_ϕ та довжиною L_ϕ фільтр. Для оцінки G_V через одиничну фільтру з радіусом $R_\phi = d_\phi/2$ і довжиною L_ϕ для ламінарної течії скломаси під дією гідростатичного тиску стовпа розплаву H над фільтрою використовується відоме рівняння Пуазейля-Гагена у формі:

$$G_V = \frac{\pi \rho_l g H R_\phi^4}{8 \mu_l L_\phi} = \frac{\pi g H R_\phi^4}{8 \eta_l L_\phi}. \quad (1.1)$$

де η_l - кінематична в'язкість розплаву, ρ_l - густина розплаву.

Підставою широкого використання рівняння (1.1), для оцінки дебіта розплавів через фільтри в виробництві силікатних волокон є, зокрема, та обставина, що при будь-яких технологічних умовах, протікання розплава в фільтрі здійснюється в

строого ламінарному режимі [1; 40; 42; 51-52; 65-77; 142-144]. Однак, спроби прогнозування дебіта скломаси при промисловому виробництві скловолокна на багатофільєрних установках показали суттєві розбіжності між реальними витратами та розрахованим по формулі (1.1). З'ясування фізичних причин такої розбіжності є предметом спеціальних аналітичних досліджень на протязі багатьох років [40; 42; 51-52; 65-74; 77; 142-145].

Експериментально встановлено [51-52; 73; 142], що витрата скломаси прямо пропорційна рівню розплава H і обернено пропорційна довжині фільєри при сталості інших параметрів, що входять в формулу (1.1). Результати комплексних експериментальних досліджень, проведених на промислових фільєрних печах, привели до виводу, що точний розрахунок продуктивності неможливий через розбіжності умов течії, передбачених у виводі рівняння Пуазейля і реальних умов течії у фільєрі. Це, насамперед, неізотермічність процесу й, як наслідок, невизначеність значення в'язкості розплаву усередині фільєри. Через високі градієнти в'язкості розплаву усередині фільєри як в осьовому, так й у радіальному напрямку, важко оцінити усереднене значення в'язкості, що повинне входити при розрахунках у праву частину формули (1.1), що істотно ускладнює використання рівняння Пуазейля-Гагена для точної оцінки дебіту скломаси. Формула Пуазейля-Гагена не враховує неізотермічність процесу витікання через фільєру [33; 73; 146-151]. Не менш важливою причиною розходження, на думку багатьох авторів, є дія капілярної сили, яка не враховується в теоретичних розрахунках витрати розплаву [1; 32; 35; 40; 143; 152-154]. Класична формула Пуазейля-Гагена виведена для рідини, яка витікає з каналу не в повітряне середовище, а в ємність, заповнену тією ж рідиною, що виключає необхідність урахування в цій формулі капілярних ефектів. Сукупний вплив обох факторів має призводити до менших реальних величин витрат, ніж ті, що передбачає формула (1.1).

На основі експериментальних даних і теоретичних досліджень різних авторів [72-74; 142-148] формулу (1.1) для оцінки об'ємного дебіту розплаву в технології формування скляних волокон запропоновано використовувати у вигляді:

$$G_V = K \frac{H d_\phi^2}{\eta_l (T_{l0}) L_\phi}, \quad (1.2)$$

де K - емпіричний коефіцієнт, що побічно враховує вплив зміни в'язкості й роль капілярних ефектів. На думку деяких дослідників [40; 42; 51-52; 143] капілярні ефекти вносять вклад тільки при краплинному режимі витікання. У примусовому режимі витікання дія капілярних сил компенсується витягуючою силою з боку намотуючого пристрою. Розрахунки показують [40; 143], що витікання розплаву з фільтри можливо лише за умови, коли гідростатичний тиск $\rho_l g H$ вище капілярного $2\sigma/R_\phi$, що підтверджується практикою витягування скляних і базальтових волокон.

Досвід виробництва БНВ показує, що теоретичні рівняння для реальних умов не завжди застосовні [144; 147]. Варто враховувати, що в промислових умовах на дебіт розплаву сильно впливає градієнт температури по висоті печі. Тому найбільш обґрунтованою оцінкою витрати скломаси при витягуванні елементарного волокна через фільтру й встановлення його залежності від режимних параметрів варто вважати експериментальні результати, отримані на лабораторній установці за умови підтримки постійної температури в тиглі [142-143; 147].

Залишається також дискусійним питання про ступінь впливу швидкості витягування волокна на величину витрати. Так, автори робіт [51; 144; 148], посилаючись на експериментальні дані різних дослідників, вказують на чітку залежність дебіту від швидкості витягування з наявністю, іноді, одного, або, навіть, двох максимумів. В [51] зазначається, що витрата скломаси зростає пропорційно швидкості витягування волокна, зокрема, при витягуванні волокна із скла Е з підвищенням швидкості від 15 до 40 м/с витрата зростає в 1,4 рази. В роботі [42] навпаки, показано, що при витягуванні базальтових волокон, підвищення v_e від 26 до 50 м/с значення витрати знижуються на 30%.

На сьогодні більшість дослідників, виходячи з чисельних експериментальних досліджень по формуванню силікатних волокон, дотримуються погляду про незалежність витрати розплаву G_m від швидкості витягування, як на

однофільєрних, так і на багатофільєрних установках [40; 52; 70-72; 75; 131; 142-143; 147; 155]. По даним [40; 52], при збільшенні швидкості витягування від 1 до 70 м/с величина витрати скломаси зберігається майже незмінною. На основі обробки результатів експериментів різних дослідників в [143] показано, що при підвищенні швидкості витягування в 100 разів, дебіт збільшується лише на 4 %.

1.7 Теплофізичні властивості силікатних розплавів

При вивченні закономірностей формування силікатних волокон важлива наявність надійних даних про теплофізичні, реологічні і механічні властивості силікатних розплавів і волокон. При витягуванні НСВ і БНВ температура скломаси змінюється більш ніж на 1000 °С і необхідно знати залежність цих параметрів від температури й, по можливості, точно представляти їх у аналітичній формі.

Досвід виробництва силікатних волокон показує, що найбільш важливими фізичними властивостями, що визначають гідродинаміку процесу, величину витрати розплаву, розмір і форму луковиці, є в'язкість і поверхневий натяг, тоді як густина і змочувальна здатність мають другорядне значення [32; 35; 42; 144; 156]. Особливу роль у формуванні волокон грають термічні характеристики скломаси, які визначають інтенсивність охолодження фільєри, а також струменя в результаті тепловіддачі в навколишнє повітря: теплопровідність, теплоємність, радіаційні властивості.

1.7.1 В'язкість

Динамічна в'язкість силікатних розплавів є найважливішою технологічною властивістю, що в значній мірі обумовлює здатність розплавів до волокноутворення, визначає температурний інтервал вироблення волокон, пов'язана з ступінню дефектності поверхні волокна і їх міцністю.

Дослідженню залежності в'язкості розплавів синтетичних стекол і базальтів від хімічного складу присвячена велика кількість робіт [1; 32-33; 90-91; 111; 119; 157-163]. В роботах [111; 162] зокрема зазначається, що ця залежність хоча і сильно виражена, але вплив окремих оксидів в багатокомпонентному розплаві не завжди можливо якісно прогнозувати. Однак, із загальних закономірностей відомо, що збільшення концентрації SiO_2 й Al_2O_3 завжди веде до збільшення в'язкості, тоді як підвищення вмісту лужних оксидів K_2O і Na_2O призводить до її зниження [32-33; 90; 158-159]. Оксид заліза FeO знижує в'язкість розплаву, а Fe_2O_3 - підвищує [159]. В роботах [32; 91; 158] запропоновані апроксимаційні формули, які з достатньою точністю дозволяють розраховувати в'язкість базальтових розплавів залежно від їх хімічного складу та враховують не тільки внесок окремих оксидів, але також і їхній взаємний вплив.

Для опису температурної залежності в'язкості для ньютонівських рідин, включаючи й силікатні розплави, застосовується рівняння Арреніуса-Ейринга $\mu_l = \mu_0 \cdot \exp(E_\mu / \tilde{R}T)$, де E_μ - енергія активації в'язкої течії, μ_0 - предекспоненційний множник, $\tilde{R}$ - універсальна газова константа [107; 139; 164-166].

Однак, в склоутворюючих розплавах це рівняння порушується вже поблизу температури $T_{\text{вгк}}$, при цьому різко зростає E_μ і одночасно знижується величина μ_0 [105-109; 116; 162; 167]. Причини зміни E_μ та μ_0 в рівнянні Арреніуса-Ейринга при подальшому зниженні температури стали предметом багатьох досліджень, в результаті чого запропоновані емпіричні рівняння, які доволі точно описують експериментальні криві в'язкості розплавів синтетичних стекол при низьких температурах поблизу області склування [29; 105-111; 117; 125-126].

Визначення залежності $\mu_l = f(T_l)$ в широкому інтервалі температур досить складне завдання. Для інтерполяційних розрахунків температурної залежності в'язкості розплавів силікатів в області величин в'язкості $\mu_l = 10^1 \div 10^{12}$ Па.с широкого поширення набуло рівняння Фогеля-Фулчера-Таммана (рівняння ФФТ) [109; 160; 166-167]. Для розрахунку температурної залежності в'язкості скломаси силікатів

розроблено багато різних методів і моделей, зокрема представлених в [97; 111; 160-163]. В роботах [160-161] показана можливість розраховувати в'язкість силікатних розплавів за правилом адитивності, з розрахунком коефіцієнтів рівняння ФФТ в залежності від хімічного складу. Але на думку багатьох авторів [157-168] основи побудови теоретичного фундаменту для кількісного прогнозування залежності $\mu_l = f(T_l)$ силікатних розплавів ще далекі від завершення.

При формуванні волокон велику роль відіграє швидкість твердіння скломаси, тобто зміна її в'язкості в часі, яка визначається залежністю в'язкості від температури [1; 42]. Визначення в'язкості силікатних розплавів і скломаси на різних етапах формування неперервного волокна важливе технологічне завдання [1; 40; 42; 51-59; 80-85; 111]. В роботі [1] вказується, що для формування скляних волокон визначальним є характер зміни в'язкості скломаси в інтервалі $\mu_l = 10^{1,5} \div 10^2$ Па·с, у початковій стадії формування, в інтервалі $\mu_l = 10^2 \div 10^5$ Па·с – на заключній стадії. За даними [51] при витягуванні скляних волокон інтервал в'язкості розплаву на виході з фільтри становить $60 \div 700$ Па·с, а по даним [1; 40; 52], для скла Е, на підставі аналізу даних багатьох дослідів, оптимальне значення в'язкості на виході з фільтри становить 100 Па·с.

Оптимальні значення в'язкості в температурному інтервалі вироблення БНВ знаходяться у межах $10 \div 30$ Па·с [56; 59; 158]. По даним [80] для базальтових волокон зміна в'язкості при формуванні від стану плинності скломаси до стану затвердіння визначається інтервалом в'язкості $\mu_l = 10^{2,6} \div 10^{6,6}$ Па·с.

1.7.2 Поверхневий натяг

Поверхневий натяг розплавів σ на різних етапах процесу формування волокон впливає, зокрема, на здатність розплавів до волокноутворення. Збільшення σ підвищує змочувану здатність розплавів. Сили поверхневого натягу сприяють звуженню струменя й передачі витягуючого зусилля по периферії луковиці [156].

Для силікатних розплавів величина σ сильно залежить від хімічного складу [1; 35; 51-52]. Про вплив окремих оксидів на величину σ йдеться і в [97; 103].

Значення поверхневого натягу σ силікатних розплавів зменшуються з ростом температури T_l практично лінійно. В роботах [51; 69] зазначають про незначне підвищення σ скляних розплавів зі зниженням T_l і пропонують вважати σ незмінним. Це підтверджується і даними [1; 52], які вказують що величина σ для промислових стекол складає від 0,25 до 0,35 Н/м і змінюються на 1-2% при зміні температури на 100 °С. У роботах [51; 56] відзначається, що в інтервалі 1200-1400°С поверхневий натяг різних базальтових розплавів (0,35-0,38 Н/м) вищий ніж для скла Е (0,32±0,03 Н/м), для досліджених розплавів базальтів σ залежить від температури і змінюється всього на 3%. За нашими даними [57; 156; 170] значення σ в інтервалі $T_l=1300-1450$ °С в базальтових розплавах знаходяться в діапазоні від 0,35 до 0,5 Н/м, в цьому інтервалі температур σ змінюється від 12 до 32 % для різних базальтів. Тому залежність $\sigma = f(T_l)$ у базальтових розплавів виражена сильніше, ніж у розплавах стекол.

1.7.3 Змочувальна здатність

Змочувальна здатність рідини, визначається коефіцієнтом адгезії σ_{ad} - відношенню енергії адгезії до одиниці поверхні [171]. Відповідно до рівняння Юнга-Дюпре, коефіцієнт σ_{ad} пов'язаний з поверхневим натягом рідини на границі з газом співвідношенням $\sigma_{ad} = -\sigma_l \cos \theta_m$, де θ_m - крайовий кут змочування [171-172]. Змочувальна здатність тим вища, чим менший кут θ_m . З підвищенням температури силікатних розплавів змочувальна здатність зростає. У розплавів базальтів змочувальна здатність вища в порівнянні з розплавами нейтральних стекол, що пов'язано з підвищеним змістом у їх складі сполук заліза [86-87; 158; 173]. Тому у розплавів нейтрального скла, величина θ_m практично не залежить від температури, тоді як для базальтів, що мають у своєму складі до 15% сполук заліза, величина θ_m

зі збільшенням T_l від 1250°C до 1350 °C, зменшується майже в п'ять разів і повне розтікання базальтових розплавів по платинородієвій фільтрній пластині відбувається при температурах на 50 - 75 °C нижчих, ніж у більшості розплавів синтетичних стекол [86-87].

1.7.4 Густина

Вплив густини силікатних розплавів на формування волокон проявляється головним чином через величини гідростатичного тиску $\rho_l gH$ й, відповідно, до рівняння (1.1), через величини об'ємної G_V й масової витрати $G_m = \rho_l \cdot G_V$, а також через величину кінематичної в'язкості $\eta_l = \mu_l / \rho_l$. Зі зменшенням температури густина скломаси росте плавно і практично лінійно. Це характерно як для розплаву, так і для одержуваного з нього твердого скла.

Однак, нахил прямих $\rho = f(T)$ для текучих розплавів більший, ніж для отриманих з них твердих стекол, а область перегину в залежності $\rho = f(T)$ перебуває в інтервалі зони склування [112; 115; 174-175].

Дані по густині синтетичних і базальтових стекол приведені в роботах [112; 115; 153; 162; 173-180]. Так в інтервалі температур $T_l = 20 \div 1300$ °C густина майже всіх стекол змінюється всього на 6-12% [174]. При зміні температури від 20°C до 1200°C густина базальтового скла змінюється від 2,69 до 2,49 г/см³ [162]. Густина волокна зі скла Е складає 2,55 г/см³, а в базальтових волокнах – 2,67 г/см³ [2].

1.7.5 Теплопровідність

В літературі недостатньо даних по величинам теплопровідності силікатних розплавів при високих температурах в зоні формування волокон та про зміни теплопровідності стекол і базальтів з температурою. В роботах [111; 174] зазначається, що теплопровідність силікатних стекол λ зростає з підвищенням температури і майже в усіх стеклах нагрів від кімнатної температури до

температури склування призводить до збільшення коефіцієнту теплопровідності в два рази. Для оцінки теплопровідності розплавів та стекол складного складу використовуються емпіричні формули Пальхорна та Русса, що дозволяють визначити коефіцієнт теплопровідності складного силікату по коефіцієнтах теплопровідності окремих окислів та їх вмісту в складі скла [174]. Вміст в розплаві таких окислів як SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 сприяє підвищенню коефіцієнту теплопровідності [174].

При однакових температурах коефіцієнти теплопровідності стекол і базальтів порівняні по величині [8].

1.7.6 Теплоємність

Теплоємність істотно залежить від хімічного складу. Оксиди SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Li_2O_3 , MgO сильно підвищують теплоємність стеклоутворюючого розплаву. Для оцінки питомої теплоємності стекол різного складу в інтервалі температур $0 \div 1350^\circ\text{C}$ використовують емпіричну формулу Шарпа і Гінтера [174].

З підвищенням температури теплоємність стекол збільшується, причому у розплавленому склі теплоємність підвищується з температурою практично лінійно. Для розплаву скла Е питома теплоємність при $T_l = 1300^\circ\text{C}$ складає близько $1,5 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$ [174; 175; 182]. За даними [183] питома теплоємність стекол зростає з температурою і в зоні формування скляних волокон лежить у межах $1,05 \div 1,4 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$. По даним роботи [57] теплоємність базальтових розплавів становить $1,3\text{-}1,4 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$.

Таким чином, можна зробити висновок, що теплоємність силікатних стекол близького складу, синтезованих і базальтових, а також їх розплавів при однакових температурах порівняні по величині.

1.7.7 Радіаційні властивості базальтових розплавів

Одним із принципів відмінностей базальтових стекол від синтетичних є непрозорість для теплового випромінювання завдяки підвищеному вмісту оксидів FeO. Завдяки цьому теплопередача випромінюванням базальтових розплавів зменшується і зростає роль теплопровідності. [42; 61-62; 89; 92]. В роботі [89] зазначається, що швидкість охолодження струменя розплаву базальту істотно нижча, ніж у струменя, одержуваного з розплаву скла, тому що тепловіддача в повітря за рахунок радіації здійснюється тільки з поверхні струменя, тоді як при охолодженні струменя розплаву скла радіаційна тепловіддача здійснюється також з об'єму струменя. Це одна з причин, чому технологічні параметри вироблення неперервних базальтових волокон лежать у досить вузькому інтервалі.

Ступінь чорноти випромінювання для базальтових розплавів в інтервалі температур $T_l = 1000 \div 1450$ °C близька до 0,2 [42,61-62,92]. Ступінь чорноти стекол у цьому інтервалі температур набагато вищий і становить $0,67 \div 0,7$ [181].

1.8 Механічні властивості силікатних розплавів і волокон

Фізико-механічні властивості неперервних силікатних волокон, як армуючої складової сучасних композитів, є одним з найважливіших показників, що визначають технічні характеристики композиційних матеріалів.

1.8.1 Модуль пружності

У процесі формування неперервних волокон величини модуля пружності скломаси і волокон відіграють важливу роль на стадії склування на короткій ділянці в нижній частині луковиці - де під дією розтягуючої напруги з боку намотуючого пристрою відбувається однобічна деформація в'язко-пружної скломаси й перетворення її у тверде волокно.

1.8.1.1 Модуль пружності розплавів

В'язко-пружні властивості розплаву характеризуються величиною адіабатичної стисливості β , пов'язаної з K_{el} співвідношенням $\beta = 1/K_{el}$. Ці показники є важливими характеристиками розплавів, оскільки їх зміна під впливом вмісту у розплаві мікрокристалів та газів відображає зміну структури скломаси [170; 176]. Присутність у силікатному розплаві газових пухирців знижує модуль пружності, тоді як наявність мікрокристалів призводить до його підвищення [1; 153; 173].

Модуль пружності визначається за формулою $K_{el} = \rho l c_{ac}^2$, де c_{ac} - швидкість звуку в розплаві. Для визначення швидкості звуку c_{ac} і вивчення в'язкопружних властивостей силікатних розплавів використовуються методи ультразвукової спектроскопії зокрема, імпульсні методи [176-180; 184-186].

Залежність пружних властивостей силікатних стекол від їх хімічного складу розглядається в роботах [107; 126; 187-191].

1.8.1.2 Модуль пружності волокон

Для волокон, при однобічному подовженні модуль пружності стає модулем Юнга K_Y , який визначається за формулою $K_Y = p_{el} / \varepsilon$, де p_{el} - прикладена до волокна напруга, $\varepsilon = \Delta l / l$ - величина відносного подовження волокна. Для базальтових волокон при температурі $T_l = 20$ °C значення $K_Y = 90 \div 110$ ГПа, що на $15 \div 20\%$ вище, ніж у волокон зі скла Е, де значення $K_Y = 70 \div 75$ ГПа [42; 46; 80].

По даним [55] для БНВ при зменшенні d_e від 16 до 9 мкм значення K_Y зростає від 90 до 114 ГПа. В роботі [74], навпроти, стверджується, що для скла Е найбільший модуль пружності в масивних стеклах, а в волокнах того ж складу він знижується на 10 %. Зменшення величини K_Y зі зменшенням d_e підтверджується також і в роботах [10; 45-46; 192]. За даними [46; 192] K_Y у волокон на $7 \div 25$ % нижче, ніж у масивних стеклах і свідчить про відмінність структур волокон і

масивних стекол. На думку Мілейко [6], модуль пружності повинен бути однаковим як для масивного скла, так і для зформованого з нього волокна.

В роботі [193] відзначається, що хімічний склад скла однаково впливає на модуль пружності як масивного скла, так і скляних волокон. Введення до складу скла модифікуючих окислів, включаючи оксиди важких і рідкоземельних металів, дозволяє підвищити K_y до 120-150 ГПа [1; 46; 194-195].

1.8.2 Основні фактори, що визначають міцність неперервних волокон

Питання підвищення і стабільності міцності волокон в останній час привертають особливу увагу дослідників і фахівців в області вивчення формування волокон й розробки композитних матеріалів [4; 9; 11; 25; 47].

Незважаючи на велику кількість досліджень, спрямованих на вивчення природи й механізму руйнування силікатних волокон, впливом на їх міцність великої кількості факторів: хімічного складу і умов одержання скла, способів отримання і умов формування волокон, розмірів волокна, термообробки волокна та інших [1-2; 5-6; 13; 40; 79; 196-202].

Реальна міцність не є фізичною властивістю, подібно густині, в'язкості або модулю пружності, тому що вона залежить як від внутрішніх факторів (хімічний склад, мікроструктура, дефекти), так і від зовнішніх (спосіб одержання зразка й метод виміру міцності) [46].

Розглянемо вплив основних взаємопов'язаних факторів на міцність неперервних силікатних волокон та появу в скломасі дефектів, які відповідальні за зменшення міцності волокна в процесі формування та подальшій експлуатації.

1.8.2.1 Хімічний склад

По даним [203], міцність стекол завжди корелює з модулем пружності, а оксиди, які збільшують або зменшують модуль пружності, мають, як правило, аналогічний вплив на показники міцності масивного скла.

Найбільшу міцність мають неперервні волокна з кварцевого і безлужного магнійалюмосилікатного скла [1-2]. Підвищення вмісту SiO_2 в силікатах збільшує міцність волокна [32; 42]. При збільшенні вмісту Al_2O_3 в розплаві збільшується міцність волокон на розрив від 1,7 до 2,5 ГПа [36; 204-205]. Навіть незначні зміни концентрації Al_2O_3 у базальтовому склі помітно впливають на міцність [204]. Підвищений вміст лугів ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) у вихідному склі значно знижує міцність скловолокон [2; 80; 166]. Встановлено, що при збільшенні вмісту MgO від 2 до 20 % міцність волокна на розрив зменшується від 2,5 до 2,1 ГПа [206].

Для формування БНВ з високими показниками міцності, термостабільності, довговічності, використовується обмежений по хімічному складу перелік гірських порід [2; 12; 17-21; 30-35; 44; 54-56; 67; 205-206]. Багато дослідників відзначають великий вплив на міцність волокон як сумарного вмісту оксидів заліза, так і співвідношення Fe_2O_3 та FeO в розплаві [36; 204].

В роботах [87; 158; 206] показано, що при збільшенні сумарного вмісту оксидів заліза ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) в розплаві зростає і міцність отриманих з них волокон. При тривалому варінні базальтового розплаву відбувається окислення оксиду FeO до Fe_2O_3 [42; 206]. При аналогічному окисленні розплаву на платино-родієвих фільтрах, та збільшенні частки Fe_2O_3 у розплаві спостерігається підвищення міцності волокон [207]. Дослідження впливу вмісту Fe_2O_3 в базальтах різного складу показало, що при однакових режимах формування міцність отриманого волокна фіксованого діаметра прямо пропорційна відносному вмісту Fe_2O_3 в розплаві - $C_{\text{Fe}} = \text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$ і при збільшенні C_{Fe} від 40% до 70% міцність збільшується від 1,53 ГПа до 2,16 ГПа [44]. Це пояснюється тим, що залізовмісні силікатні стекла при $C_{\text{Fe}} > 50\%$ утворюють міцну тетраедричну структуру [208-209]. Однак, до цього часу, однозначної відповіді про вплив оксидів заліза на міцність безперервних волокон немає [44; 46].

Досліджувалися базальти із природних гірських порід, хімічний склад яких штучно змінювався за рахунок спеціального введення або витягу з них тих або інших оксидів [36; 204; 206].

1.8.2.2 Температурний та часовий режими одержання стекол

Температурний режим варіння скла є ще одним чинником, що впливає на міцність базальтових волокон. Підвищення температури і тривалості варіння базальтового розплаву в печі забезпечують високий рівень його гомогенізації та мінімальний вміст кристалічних та інших мікронеоднорідностей [12; 65; 80; 95; 210-213]. Завдяки руйнуванню кристалічної решітки збільшується кількість аморфної фази у розплаві, що забезпечує гладку поверхню неперервних волокон і їх підвищену міцність [18; 81; 158; 213].

Експериментально доведено, що розплави характеризуються мікрогетерогенною структурою, яка різко змінюється від умов їх варіння [214-215].

Результати експерименту показали [216], що при підвищенні температури розплаву базальту в плавильній печі від 1400 °C до 1500 °C міцність елементарного волокна з діаметром 8,5 мкм зростає на 23 %. У [80] приведена експериментальна залежність міцності базальтових волокон від часу варіння при температурі $T_{l0}=1450^{\circ}\text{C}$. Інтенсивне розчинення кристалів і дегазація відбуваються на протязі перших 14 годин. При подальшій витримці розплаву від 14 до 24 годин міцність отриманого волокна майже не змінюється.

Підвищення температури одержання стекол і тривалого варіння розплавів повинно призводити до суттєвого зниження в розплаві кристалічних і газових включень і запобігти зниженню їх міцності [2].

Обґрунтування раціональних режимів варіння скла є одним з основних елементів виробництва силікатного безперервного волокна із заданими властивостями [80; 88-89].

1.8.2.3 Вплив довжини та діаметра волокна

В [196; 205; 217] зазначається, що по показникам міцності скловолокна значно перевершують вихідні масивні стекла. Різке підвищення міцності безперервних базальтових волокон зі зменшенням діаметру d_g , що спостерігається в експериментах, обговорюється в роботах [1-2; 10, 33; 41-42; 44-47; 52; 54-57; 60; 201-202; 217-218].

Для БНВ отриманого з розплаву одного з видів базальту, зі зменшенням d_g з 20,6 мкм до 9 мкм його міцність P_g зростає від 1,48 до 2,48 ГПа [42]. За іншими даними [12], міцність БНВ при $d_g = 10$ мкм складає 2,33 ГПа, а при $d_g = 16$ мкм, зменшується до $P_g = 1,60$ ГПа. Показники міцності базальтових волокон також мають тенденцію сильно зростати при зменшенні d_g від 12-13 мкм до 2–5 мкм, що, за думкою авторів, обумовлено структурою волокон, але причини цього явища вивчена недостатньо [10; 33; 45]. Експериментальні результати [218] показали, що зменшення d_g від 20 до 5 мкм призводить до збільшення міцності БНВ від 1,07 до 1,87 ГПа і зробили висновок, що структурно-механічні характеристики базальтових і скляних волокон необхідно порівнювати для волокон однакового діаметру d_g .

На думку М.Лунда [46; 217], істотним вкладом в підвищення міцності безперервних волокон є орієнтація дефектів, викликана формувальною аксіальною напругою, що посилюється зі зменшенням діаметру волокна.

Відомо, що міцність волокна знижується зі збільшенням робочої бази (вимірюваної довжини відрізка) волокна. При підвищенні робочої бази від 25 до 100 мм вимірювана міцність базальтового волокна при тому самому значенні діаметра d_g знижується від 2,2 ГПа до 1,3 ГПа, тобто майже на 40% [2]. Звичайний вимір міцності волокон проводиться при стандартній довжині робочої бази 10 мм.

1.8.2.4 Швидкість охолодження струменя розплаву

Незалежно від хімічного або мінералогічного складу силікатної сировини і від температурно-часових умов його плавлення інтенсивне охолодження розплаву на стадії формування призводить до підвищення міцності волокна [1-2; 34; 46; 52; 217-219]. Фізична природа цього дієвого чинника впливу на показники міцності волокна по теперішній час широко обговорюється в літературі [1-2; 34; 46; 77; 131-132; 217]. Чинники, що сприяють підвищенню швидкості охолодження і отриманню однорідної структури - зменшення діаметру d_s , різниця температур струменя скломаси і довкілля і інші призводять до підвищення міцності волокна на розрив Π_s [52]. В роботі [32] показано, що технологічний процес виробництва якісних волокон вимагає швидкого охолодження розплаву. Із-за високої швидкості охолодження скломаси зміна її структури не встигає за зміною температури, так що у волокнах заморожується аморфна структура гомогенного високотемпературного розплаву, яка і забезпечує їх високу міцність [1; 138; 193; 220].

1.8.3 Структура силікатних волокон

Дослідженням структури скляних і базальтових волокон різними фізичними методами присвячено багато публікацій [1-2; 34; 36; 41-42; 46; 79; 122; 138; 193-194; 199-204; 207-209; 219-229].

Дослідження різноманітних структурних особливостей тонких скляних волокон показало, що вона зароджується в розплаві скла, залежить від хімічного складу і відповідає структурі скла при високих температурах [1; 41; 194; 201]. Дослідженнями за допомогою електронного мікроскопа на поверхні кварцевих волокон виявлена зернистість структури, що характерно і для плавленого кварцу [221]. Структурні зміни в розплаві не можна обмежувати лише процесом переходу від кристала до рідини. Вивчення стекол в електронному мікроскопі виявило в них мікрогетерогенну структуру [222]. Причини виникнення мікродефектів і

мікротріщин на поверхні скляних волокон зв'язані з мікронеоднорідністю структури розплаву стекол і пошкодженням волокон в процесі їх витягування [193].

В тонких скляних волокнах завдяки високій швидкості охолодження «заморожується» структура найбільш однорідного високотемпературного розплаву, яка і визначає їх високу міцність [138; 193; 220].

Для якісного визначення наявності кристалічної фази в скляних та базальтових волокнах зазвичай використовують мікроскопію або методи рентгеноструктурного аналізу [1; 34; 42; 207; 223-224].

Відмічена анізотропія структур волокон, що пояснювалася впливом ланцюгових утворень мікрокристалів [1; 200]. Проведено вивчення фазового складу. Експериментально встановлена наявність кристалічності в базальтових волокнах. Ця структурна неоднорідність обумовлена гетерофазністю вихідних алюмосилікатних систем базальтового складу; частковою кристалізацією в процесі загартування скловолокна [207].

В роботі [34] представлені результати вивчення за допомогою різних фізичних методів структурних особливостей у базальтовому волокні та відзначається роль в цьому часткової аморфізації при фазоутворенні.

На міцність скляного волокна впливають поверхневі дефекти, які з'являються в процесі формування безперервних волокон. Причиною виникнення поверхневих дефектів у зоні формування в основному є кристалізаційна здатність розплавів і натяг, який виникає в розплаві під дією формуючої сили, а ступінь впливу цих параметрів на міцність волокон залежить від швидкості охолодження розплаву в зоні формування [79].

Для опису характеристик міцності скляних волокон пропонується використовувати теорію мікротріщин (мікроструктури) Високі показники міцності Π_s тонких волокон і її підвищення із зменшенням діаметру d_s пояснюються збільшенням відношення поверхні елементу волокна до його об'єму [227]. При охолодженні розплаву різниця температур між поверхнею і об'ємом в тонких волокон менша, унаслідок чого термічна напруга у волокні зменшується і утворення

тріщин відбувається менш інтенсивно [228]. В роботі [199] показано, що формування тріщин на поверхні волокна викликане наявністю радіальних градієнтів коефіцієнта термічного розширення, які визначаються умовами формування волокна.

В результаті витягування волокно набуває міцності на розтягування у багато разів більшої, ніж масивне скло, що пов'язується із змінами в поверхневому шарі в результаті міграції іонів [200]. Експериментальні дослідження швидкості зростання дефектів до критичної тріщини в лужно-силікатних стеклах показали меншу швидкість росту тріщин при високих температурах склування, що збільшується з ростом швидкості охолодження [226].

За допомогою сучасних методів неруйнівного фізико-хімічного аналізу досліджувалися властивості поверхні базальтового волокна. Досліджена наноструктура поверхні і об'єму базальтового волокна. Встановлені нанорозмірні дефекти поверхні і об'єму волокон, викликані наявністю алюмосилікатних кластерів від 1 до 30 нм [207].

В роботі [46] проведені дослідження, які виявили структурну анізотропію і різноманітні дефекти в волокні, які пов'язані з впливом таких параметрів як швидкість охолодження та механічне розтягнення при формуванні волокна. Було висловлено припущення, що висока міцність скляних волокон обумовлена орієнтацією структурних кластерів і початкових дефектів, які перебудовуються в волокні в процесі витяжки. Показано визначальну роль мікроструктури та неоднорідностей поверхні неперервних скляних і базальтових волокон у збільшенні міцності волокон.

Досліджувався вплив хімічного складу і стану поверхні базальтових волокон на їх механічну міцність. Комплексом фізико-хімічних методів з дослідження структури скла встановлено вплив ступеня полімеризації структури базальтових волокон на їх механічні властивості. Проведено аналіз характеру виникнення мікро-і нанонеоднорідностей на поверхні базальтових волокон на стадії формування [229].

Встановлено, що в залежності від ступеня мікронеоднорідності вихідного скла радіуси пор в пористих волокнах можуть коливатися від 3 до 120 Å [1].

В роботі [46] проведено порівняння даних по розподілу міцності в волокні і фрактографічні спостереження при СЕМ - візуалізації поверхонь з розламаного волокна. Показано, що поверхня волокна в значній мірі контролює міцність. Розподіл в інтервалі низьких значень міцності відноситься до критичних внутрішніх «пор», які поширюються до поверхні волокна і утворюють поверхні зламу. Кількість і розподіл за розмірами цих критичних внутрішніх «пор» пов'язані з хімічним складом волокна.

1.8.4 Термообробка скляних і базальтових волокон. Кристалізація волокон

Вплив термообробки на міцність базальтових і скляних волокон розглядається в багатьох роботах [1-2; 36; 42; 93-94,120; 122; 204; 212; 225; 230-236].

Після термічної обробки міцність скляних і базальтових волокон знижується. На втрату міцності волокон впливає склад скла, час і температура термообробки. Так в кварцевих волокнах при температурі 400°C починається процес мікророзшарування структури, а зниження міцності починається при 600 °C. При подальшому нагріві до 1000 °C і вище області мікророзшарування починають помітно прогресувати і стають більш орієнтованими. Це можна розглядати як початок етапу, який передуває кристалізації кварцевих волокон [1; 225]. Ці процеси характерні і для інших силікатних волокон, але при нижчих температурах. В алюмоборосилікатних волокнах зниження міцності починається при 300 °C в натрійсилікатних при 200°C [1]. В базальтових волокнах початок зниження міцності спостерігається при 250-350 °C в залежності від їх складу, відбувається руйнування структури скла, що супроводжується кристалізацією піроксенових і ферітних фаз [42; 230-231].

Вже при температурах вище 300 °C починають спостерігатися ефекти, пов'язані з кристалізацією волокна, та посилюються при зростанні до 600 °C [233]. Як показано в роботі [2] за даними диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), основні зміни кривих для базальтових волокон починаються приблизно при температурах 615-650°C, а ендотермічні піки, що представляють

предкристалізаційний період, з'являються при 675-705 °С. При 700 °С починається стрімке зростання кристалічних фаз на поверхні базальтових волокон [233]. Максимальна швидкість кристалізації базальтових волокон спостерігається при 850-900 °С [2]. Значення температури нижньої границі кристалізації $T_{нгк}$ для базальтових волокон лежать в області температур 700-900 °С [93-94]. Максимальна швидкість кристалізації базальтових волокон спостерігається при 850-900 °С [2; 93]. При цьому міцність базальтових волокон при термообробці знижується більш плавно, ніж в скляних. При нагріванні до 400 °С міцність базальтових волокон знижується на 20 %, тоді як скляного алюмоборосилікатного волокна - на 50 % [42; 93].

Причини зниження міцності волокон більшість дослідників пояснюють тим, що аморфний стан волокна перестає бути стабільним, відбувається руйнування структури скла. Це супроводжується кристалізацією, утворенням кристалітів і нових поверхневих дефектів [1-2; 42; 93; 122; 212; 230]. По даним електроннографії в роботі [1] дано пояснення різкому зниженню міцності тонких скляних волокон їх кристалізацією на границі розділу фаз та появі кристалітів і мікротріщин на поверхні.

В [234] показані результати експериментальних досліджень за допомогою СЕМ морфології базальтових волокон і зміни їх структури внаслідок термообробки в кисневмісній атмосфері. Відзначено, що при нагріванні волокна вище 500 °С на повітрі спостерігаються незворотні зміни в волокні: фазові перетворення, зміна морфології волокна, його потемніння. При цьому погіршуються механічні властивості волокон. На рис. 1.4 показана зміна морфології базальтового волокна після термообробки в порівнянні з вихідним волокном [234]. На рис. 1.4, а показаний знімок вихідного базальтового волокна (до термообробки). Видно, що поверхня волокна гладка, без будь-яких поверхневих неоднорідностей. На рис. 1.4, б представлений СЕМ знімок волокна після термообробки на протязі 2 годин при температурі 500 °С. Зміни морфології в волокні, в порівнянні з вихідним волокном, не дуже значні. На поверхні волокна з'являється лише невелика кількість частинок розміром менше 200 нм. На рис. 1.4, в представлено фото поверхні волокна після

термообробки на протязі 2 годин при 800 °С, яка близька до температури склування базальтових стекол [237]. Видно, що на поверхні волокна утворилася велика кількість кристалів розміром до 250 нм.

В роботах [1; 42; 87; 233-235] показано, що збільшення часу витримки при термообробці призводить до додаткового зниження міцності волокон.

Дані експериментів про зменшення міцності волокон після термообробки підтверджуються і дослідженнями про втрату міцності промислових зразків НСВ і БНВ.

За даними роботи [235] втрата міцності базальтового ровінгу при його перебуванні при температурі 200 °С на протязі 4 годин склала до 10 %, а скляного - до 14,5 %. Таким чином, збільшення часу і температури термообробки скляних і базальтових волокон призводить до зниження їх міцності і суттєвої зміни їх фазового стану і морфології поверхні за рахунок розвитку кристалічної фази.

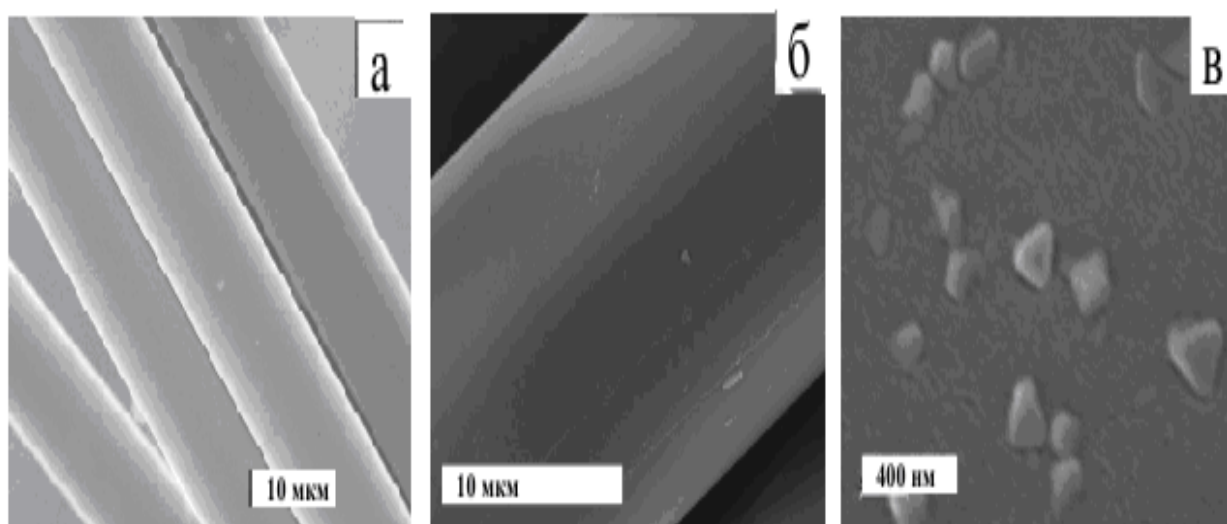


Рис.1.4 - СЕМ знімки базальтових волокон до термообробки (а) і після термообробки на повітрі на протязі 2 годин при 500 °С (б); при 800 °С (в) [234].

1.9 Аналіз наукових публікацій по моделюванню процесу формування силікатних волокон з розплавів

1.9.1. Моделювання течії розплаву через фільтру

Вивчення процесу проходження розплаву через фільтру і визначення температури розплаву на виході з фільтру T_{lk} , має важливе практичне значення. Температура T_{lk} є важливим технологічним показником, який визначає характер протікання процесів в струмені при формуванні волокон, а його регулювання дасть можливість отримувати волокна з високою міцністю [63; 70; 73; 143; 151].

Вимірювання температури скломаси на виході з фільтру пов'язано з певними труднощами. Застосування контактних або оптичних методів затруднено через надмірні погрішності, зумовлені конче малими розмірами і надзвичайно високою температурою об'єкту [73; 143]. Більш точно оцінити температуру T_{lk} можна із застосуванням методів математичного моделювання.

В літературі представлена невелика кількість теоретичних досліджень, пов'язаних з вивченням процесів теплообміну і гідродинаміки при проходженні силікатного розплаву через фільтру [70-74; 82; 149-150; 238-239]. Більшість з них описує ламінарну або повзучу течію рідини через короткі канали як з урахуванням, так і без урахування теплообміну із стінками каналу.

В роботі [149] зроблені грубі припущення, при яких не враховується рух розплаву і його теплообмін з фільтрою. В [52; 73; 82] зазначається, що при збільшенні довжини фільтру в'язкість розплаву у вихідному перерізі сильно зростає. В [150; 238] застосовано модель, що описує проходження розплавів скла через фільтру. При заданих величинах гідростатичного тиску та витрати розплаву розраховано усереднені по перерізу значення температури і швидкості розплаву, а також температура стінки фільтру.

В [82] представлено математичну модель течії базальтових розплавів через фільтру, з урахуванням в'язкості розплаву і геометрії каналу. Сформульовано і

вирішено задачі розрахунку оптимальних значень розмірів фільєри, температури вироблення та швидкості витягування волокна по критеріям зменшення його обривності і підвищення продуктивності.

Більшість дослідників використовує класичне рівняння для визначення витрати розплаву, що, як показано в підрозділі 1.6, не відповідає його реальним значенням. В усіх цих дослідженнях не встановлені обґрунтовані методи визначення температури розплаву на виході з фільєри.

1.9.2 Моделювання течії струменя розплаву

Одержання докладної й надійної інформації про закономірності й фізичні механізми перетворення рідкого розплаву у тверде волокно в ході проведення експериментальних досліджень обмежено певними труднощами [72-75; 130; 140; 169; 203]. Це обумовлено, по-перше, дуже швидким протіканням складних взаємозалежних гідродинамічних, термічних і фізико-хімічних процесів у дуже малих по розміру областях. По-друге, високі температури силікатних розплавів, а також надзвичайно високі градієнти температури по довжині й діаметру струменя скломаси не дозволяють проводити точні виміри як самої температури в заданому перетині струменя, так і залежних від температури теплофізичних і реологічних параметрів, які впливають на особливості формування волокна. Навіть використання сучасних методів мікроскопії й високошвидкісної реєстрації динамічних процесів, прецизійних контактних і безконтактних методів виміру температури, спектроскопії не забезпечують можливості проведення точних і надійних вимірів [75; 78; 140; 207; 240-241].

На думку дослідників, більш плідним методом вивчення процесів формування волокон є математичне моделювання на основі відомих фізичних закономірностей із застосуванням чисельних методів [154; 238; 242-250]. Математичне моделювання процесів струминного витікання розплавів з наступним перетворенням у тверде волокно при зміні вихідних режимних параметрів й умов тепловідводу є однією з найважливіших завдань. В основі моделювання процесів волокноутворення з

розробкою математичних моделей високого рівня лежить рівняння Нав'є-Стокса, рівняння енергії, і рівняння нерозривності, доповнені групою початкових і граничних умов [68-71; 75-78; 84; 183; 245].

В перших теоретичних дослідженнях формування волокон використовувалися переважно одномірні моделі [154; 248-250]. В [154; 250] представлено модель, що базується на одномірних рівняннях руху, енергії й нерозривності із замикаючими співвідношеннями. Фізичні властивості скломаси не залежать від температури, за винятком в'язкості, яка зі зменшенням температури зростає на декілька порядків. Тепловіддача від розплаву в повітря відбувається шляхом теплопровідності, конвекції та радіації. Розподілення температури в зоні формування розраховується на основі виміру форми струменя та сили натягу волокна.

В статтях Гліксмана [77; 183], які вважаються піонерськими роботами в цьому напрямку, вперше сформульовано базові принципи побудови математичної моделі, яка описує процеси формування безперервних волокон з розплаву через фільтеру під дією витягуючої сили. Система рівнянь моделі включає двомірні рівняння руху та енергії, рівняння нерозривності і рівняння теплообміну струменя розплаву з повітрям, яке має враховувати конвекційну, кондуктивну та радіаційні складові.

Можливість вирішення повної системи рівнянь обмежена відсутністю в ті роки комп'ютерних методів чисельного розрахунку. Тому рівняння руху й енергії було зведено до одномірних рівнянь з усередненням $v_j(z)$ і $T_j(z)$ по перетину. Через невизначеність граничних умов на виході з фільтери ($z_0 = 0$) рішення проводилося, починаючи з перетину $z_1 > z_0$, у якому нахил границі струменя $dR/dz < 0,1$. Потреба в одержанні результатів в аналітичному вигляді зумовила надмірне спрощення задачі. Автор знехтував кондуктивною і радіаційною складовими тепловіддачі, а також силами аеродинамічного опору, силою тяжіння, дією капілярних сил, які вважаються зневажливо малими у порівнянні з силами в'язкості. Модель дозволяє визначити такі параметри струменя, як $R_j(z)$, $dR_j(z)/dz$, $\bar{v}_j(z)$, $\bar{T}_j(z)$, а також натяг в струмені $p_j(z)$ на ділянці струменя від перетину $z = z_1$ й до перетину, де діаметр струменя знижується до значення кінцевого діаметра волокна $d_\theta = \text{const}$.

Гліксмен показав принципову необхідність сумісного вирішування рівнянь руху та енергії, враховуючи аномально сильне зростання в'язкості по довжині струменя. Порівнюючи результати розрахунку з даними експерименту, автор доходить висновку, що ключем до підвищення адекватності моделі є правильне визначення коефіцієнта теплопередачі і далі робить наступне зауваження: *“Точний розрахунок розподілення температури в струмені є дуже важливим, оскільки багато авторів висловлюють припущення, що міцність скляних волокон визначається швидкістю охолодження в процесі формування”* [183].

Підхід, запропонований Гліксменом використовується надалі майже у всіх моделях формування з розплавів безперервних волокон [68-71; 77-78; 83-84; 240; 246-247].

На думку багатьох дослідників [68; 77-78; 238; 240; 244-247], основні проблеми моделювання процесу формування волокон з розплавів зумовлені складністю опису полів швидкостей і температур в оточуючому газі, як поблизу скривленої поверхні луковиці, так і на швидкісній ділянці струменя, що обмежує можливість адекватного опису тепловіддачі від розплаву в повітря. Проблеми виникають також при виборі і обґрунтуванні граничних умов. Зазвичай, значення v_{j0} і T_{j0} для розплаву на виході з філь'єри беруть з експерименту, а градієнти $(dv_j/dz)_{z=0}$ і $(dT_j/dz)_{z=0}$ на виході з фільєри оцінюють простим підбором по заданій кінцевій швидкості волокна v_g .

В роботі [245] вперше було доведено, що розподіл температури в струмені необхідно описувати в 2-D наближенні, тоді як швидкість розплаву з достатньою точністю можна представляти в 1-D наближенні. Чоудхари із співр. [251] за допомогою моделі, що включає 1-D рівняння руху й 2-D рівняння теплопровідності, визначили форму луковиці при різних умовах теплообміну розплаву скла з повітрям. Аналогічний підхід застосовано й в роботі [69], в якій за допомогою 2-D моделі розраховується геометрія поверхні струменя на виході з фільєри і оцінюється розміщення зони затвердіння розплаву. На основі цієї 2-D моделі створено прикладну 1-D модель, призначену для розробки систем контролю. Одним з недоліків моделі [69] є те, що температура склування розплаву визначається як взята

з таблиць температура плавлення скла E , що не відповідає дійсності, а залежність $\mu_l = f(T_l)$ оцінюється з табличних даних по в'язкості для скла E . Приймається, що зона склування відповідає області, де $d_j(z) = d_e = \text{const}$.

У роботі [70] наведено результати чисельного моделювання процесів формування скляних волокон з розплаву із застосуванням лише рівнянь руху й нерозривності. Застосування рівняння енергії вважалося не раціональним, через відсутність даних по розподілу температури по довжині і по перетину струменя. Це, на думку авторів, веде до довільності вибору граничної умови для $T_j(z, r)$ й до ускладнення задачі. Приймалося, що $\bar{T}_j = f(z)$ є лінійною функцією, а залежність $\mu_l = f(T)$ описується експонентним законом для рідин. У наступній роботі цих авторів [130] система рівнянь доповнена рівнянням енергії. Теплообмін струменя із повітрям здійснюється шляхом теплопровідності і конвекції без врахування радіаційного випромінювання. Показано, що із зростанням швидкості витягування, струмінь охолоджується менш інтенсивно, внаслідок зменшення градієнту температури по довжині dT_j/dz і одночасного зростання градієнту температури dT_j/dr в радіальному напрямку.

В моделі Хомсі, Уолкера [248] на основі рівнянь руху й теплопереносу розраховано розподіл температур в луковиці розплаву з урахуванням радіаційного випромінювання з поверхні.

У відомій монографії А. Зябицького [68] детально розглянуто принципи побудови математичної моделі формування волокон з розплавів полімерів, яка широко використовується і в дослідженнях, пов'язаних з виробництвом силікатних волокон. Модель ґрунтується на 1-D рівнянні руху, отриманому з балансу сил, що діють на струмінь розплаву включаючи капілярні сили, сили в'язкості, аеродинамічного опору, тяжіння, які врівноважуються силою натягу волокна з боку намотувального пристрою.

Наведена в [246] модель формування волокон з розплавів також базується на 1-D рівнянні руху, отриманому шляхом усереднення швидкості по перетину

$v_j(z)$, і на 2-D рівнянні теплообміну струменя з повітрям. Початкові умови в рівнянні руху визначаються із заданої витрати розплаву, а також із геометрії філь'ери, а градієнт швидкості шляхом підбору, на основі заданої кінцевої швидкості волокна.

У математичній моделі формування скляних волокон з розплаву, створеною міжнародною групою дослідників [247], використовується базова система рівнянь моделі Гліксмана [183]. У балансі сил враховуються лише капілярні сили й сили в'язкості. Параметри струменя $v_j(z)$, $T_j(z)$, в'язкість $\mu_l(z)$, $p_j(z)$ усереднені по перерізу, а залежність $\mu_l = f(T_l)$ описується законом Арреніуса. В теплообміні струменя розплаву з повітрям радіаційна складова не розглядається. При подальшій модернізації моделі [78] враховано радіаційну тепловіддачу в повітря за рахунок випромінювання. Залежності $\mu_l = f(T_l)$ по довжині струменя описується рівнянням Фогеля-Фулчера-Таммана, константи якого визначено на основі експериментальної залежності в'язкості для розплавів скла Е. Апробація моделі проводилася за результатами експерименту по витіканню розплаву скла Е через коротку фільєру. Вихідними параметрами моделі є витрата розплаву G_m , діаметри волокна d_e і фільєри d_ϕ , температура і в'язкість розплаву на виході з фільєри.

В циклі статей китайських дослідників [71; 83-84] представлено математичну модель формування базальтових волокон з розплаву. З використанням 1-D рівнянь імпульсу, енергії й нерозривності визначено форму струменя за фільєрою, розподіл температури, швидкості й в'язкості у верхній частині струменя. Кінцева мета дослідження полягає в обґрунтуванні оптимальних умов, що забезпечують покращення якісних показників базальтового волокна й підвищення характеристик міцності. Аналіз показує, що в цих моделях недостатньо коректно описано умови радіаційного теплообміну розплаву з повітрям, без урахування специфічної непрозорості базальтів для теплового випромінювання. Крім того, автори більше уваги приділяють математичним методам розв'язання диференціальних рівнянь, ніж фізиці досліджуваних процесів.

Практично всі математичні моделі, що описують процес формування безперервних волокон, базуються на підході, що дозволяє використати результати виміру форми, розміру, швидкості й температури струменя по довжині луковиці. У жодній з відомих моделей область склування й релаксаційні процеси в її околиці не розглядаються, а час структурної релаксації, температура склування й модуль пружності склування не входять до числа параметрів моделі.

1.10 Висновки та постановка задач досліджень

Проведений аналіз науково-технічної літератури показав перспективність використання композитів різного призначення на основі БНВ. Особливістю сировини для виготовлення БНВ - базальтових порід є наявність мінералогічного складу, що обумовлює відмінність фізичних, хімічних і реологічних властивостей отриманих з них стекол і розплавів в порівнянні з синтезованими стеклами, що скорочує температурний інтервал вироблення базальтових волокон. Підкреслюється, що підвищена кристалізаційна здатність базальтових стекол та волокон може призвести до розвитку в них мікрокристалічних дефектів.

Принциповими відмінностями розплавів базальтів, що істотно впливають на умови формування якісних волокон, є також їх висока змочувальна здатність, непрозорість та висока швидкість твердіння, яка обумовлена більшою температурною залежністю в'язкості.

З літературних джерел відомо, що структура скляних і базальтових волокон залежить від їх хімічного складу і відповідає структурі скла при високих температурах. Причини виникнення мікродефектів і мікротріщин на поверхні скляних волокон зв'язані з мікронеоднорідністю структури розплаву стекол і пошкодженням волокон в процесі їх витягування. Проведено аналіз характеру виникнення мікро- і нанонеоднорідностей на поверхні базальтових волокон на стадії формування. Експериментально встановлена наявність кристалічної фази і мікропор в силікатних волокнах. Встановлено вплив ступеня полімеризації структури базальтових волокон на їх механічні властивості.

За літературними даними міцність силікатних волокон залежить від хімічного складу стекол, від розмірів волокон. Відмічається підвищення міцності безперервних силікатних волокон зі зменшенням діаметру волокна. Збільшення температурного та часового режиму одержання стекол забезпечують високий рівень його гомогенізації та збільшення аморфної фази у розплаві, зниження мікронеоднорідностей, що забезпечує гладку поверхню неперервних волокон і їх підвищену міцність. В тонких скляних волокнах завдяки інтенсивності охолодження розплаву на стадії формування «заморожується» структура найбільш однорідного високотемпературного розплаву, яка і визначає їх високу міцність.

Термообробка силікатних волокон призводить до зниження їх міцності і суттєвої зміни їх фазового стану і морфології поверхні за рахунок розвитку кристалічної фази при збільшенні температури і часу обробки.

Слід зазначити, що незважаючи на відносно великий обсяг робіт, присвячених структурним особливостям скляних і базальтових волокон, стану їх поверхні, особливо після модифікації їх складу, термічної обробки, або травлення в кислотному або лужному середовищі, ще не досліджувався вплив параметрів і умов формування БНВ на структуру їх поверхні. Також недостатньо досліджена мікропориста структура базальтових волокон, особливо при різних температурах вироблення і після термообробки.

З аналізу літературних джерел витікає, що одним з важливих напрямків, пов'язаних з вивченням процесів формування безперервних силікатних волокон і удосконаленням технологій їх виробництва є теоретичні дослідження формування силікатних волокон. Вони розвиваються також в рамках вирішення проблеми виробництва НСВ і БНВ високої якості, як армуючого компонента в композитних матеріалах широкого призначення. Методи математичного моделювання дозволяють не тільки збільшити інформативність експерименту, але й вивчати надзвичайно швидкоплинні процеси волокноутворення, які практично неможливо дослідити експериментально. Математичні моделі, поряд з натурними експериментами, є необхідним інструментом при вивченні й аналізі закономірностей формування силікатних волокон, а подальше удосконалення таких

моделей базується на експериментально доведених фактах, що міцність волокон, одержаних з розплавів фільєрним способом безпосередньо пов'язана із швидкістю їх охолодження в процесі формування.

Опубліковано порівняно небагато робіт по комплексному дослідженню гідродинамічних и теплообмінних процесів при формуванні волокон з силікатів. Не завжди коректно враховуються особливості течії високотемпературних в'язких розплавів через канал фільєри і реальні показники витрат. В жодній з відомих моделей не розглядаються область склування й релаксаційні процеси в її околиці, а час структурної релаксації, температура склування й модуль пружності при склуванні не входять до числа параметрів моделей. В усіх цих дослідженнях не встановлені обґрунтовані методи визначення температури розплаву на виході з фільєри, який є важливим технологічним показником.

В зв'язку з цим, створення надійних і достовірних математичних моделей формування БНВ дозволить проводити комплексні дослідження процесу волокноутворення з метою підвищення показників міцності БНВ.

Проблеми знаходження умов отримання базальтових волокон з підвищеними показниками міцності та визначення можливості стабілізації міцності волокон при подальшій експлуатації в конструкційних матеріалах і композитах є важливим науковим і прикладним завданням. Для розв'язання вказаних проблем були поставлені та вирішувалися 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 багатофакторні 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.

6. 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.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО–ХІМІЧНИХ, РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАЗАЛЬТОВИХ РОЗПЛАВІВ І СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЛОКОН.

2.1 Характеристика модельних об'єктів

В якості модельних об'єктів дослідження були обрані базальтові стекла із двох родовищ гірських порід України: андезито-базальт Підгірнянського родовища, який далі будемо йменувати Підгірнянський базальт та базальт Берестовецького родовища. Ці породи відрізняються між собою по хімічному й мінералогічному складу, а їх розплави мають різні реологічні і фізико-хімічні властивості. Основна відмінність модельних стекол, особливо важлива при вивченні процесу формування волокон це те, що значення в'язкості розплаву Підгірнянського базальту значно вищі ніж у розплаву Берестовецького базальту. Ці базальти використовуються як сировина для виробництва БНВ та інших видів волокон.

2.1.1 Хімічний склад стекол

Хімічний склад обох стекол, обраних як модельні об'єкти, розраховували за даними хімічного аналізу відповідних гірських порід. Хімічний склад порід визначали класичним ваговим методом [38-39; 252-253]. Дані по хімічному складу досліджуваних стекол утримуються в табл. 2.1, там же наведений хімічний склад скла типу Е, яке використовується для одержання НСВ.

З використанням методу Горайнова [254], за результатами хімічного аналізу, були розраховані для досліджуваних базальтів модулі кислотності M_k , що відображають кислотно-основні характеристики й модулі в'язкості M_μ , що характеризують в'язкість розплавів стекол. Розрахунок цих параметрів проводився по формулах:

$$M_k = \frac{x\text{SiO}_2 + x\text{Al}_2\text{O}_3}{x\text{CaO} + x\text{MgO}}; \quad (2.1)$$

$$M_\mu = \frac{M\text{SiO}_2 + 2M\text{Al}_2\text{O}_3}{2M\text{Fe}_2\text{O}_3 + M\text{FeO} + M\text{CaO} + M\text{MgO} + M\text{K}_2\text{O} + M\text{Na}_2\text{O}}, \quad (2.2)$$

де xR_mO_n - масові частки оксидів, MR_mO_n - мольні частки оксидів у складі. Дані по модулях кислотності й в'язкості також представлені в табл.2.1. З таблиці 2.1 видно, що по хімічному складу модельні стекла базальтів порівнянні зі склом Е. Вміст SiO_2 в обох модельних стеклах перебуває в межах від 50 до 53 %, що відносить їх до основних [254]. Вміст SiO_2 у склі типу Е становить 53 %. Вміст глинозему Al_2O_3 у склі Підгірнянського базальту 18,6 %, що більше, ніж у склі Берестовецького базальту - 12,9 %, та у склі Е (близько 15 %). У всіх стеклах вміст оксиду Mg становить від 4 до 5,6 %. Вміст CaO у модельних стеклах відрізняється незначно - від 7,8 % у Підгірнянському базальті й до 9,8 % у Берестовецькому базальті, тоді як у склі Е його більше (17%). Як видно з (2.1), співвідношення цих оксидів характеризуються модулем кислотності M_k . Значення M_k для модельних базальтів представлені в табл.2.1. Найбільші значення M_k в Підгірнянського базальту ($M_k = 6,02$), у Берестовецького базальту $M_k = 4,11$, а в склі Е $M_k = 3,24$. Помітною відмінністю базальтових стекол від скла Е - дуже високий вміст в обох модельних об'єктах оксидів заліза ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), що взагалі характерно для всіх типів базальтів. У склі Підгірнянського базальту сумарна кількість оксидів заліза близько 11 %, у Берестовецькому - більше 14 %, у склі Е ці оксиди практично відсутні (менше 0,1 %). Ще однією відмінністю стекол є високий вміст оксиду бора в склі Е (10 %), який в складі базальтів взагалі відсутній. Вміст оксидів лужних металів у модельних стеклах (3-4 %) вище, ніж у склі Е (0,3%). Також, у базальтових стеклах присутні TiO_2 (1-3 %), P_2O_5 (0,2-0,3 %), MnO (0,13-0,33 %) і сірка (до 0,15%). Ці оксиди в склі Е не спостерігаються. Таким чином, хімічний склад обраних для дослідження базальтових стекол в основному складається з оксидів SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , що мають сильні зв'язки Si-O; Al-O; Si-O-Fe; Ca-O; Mg-O.

Таблиця 2.1 - Хімічний склад, модулі кислотності M_k й в'язкості M_μ стекол модельних базальтів і скла Е

№ п.п	Порода, родовище	Вміст оксидів, масова частка, %.													M_k	M_μ
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	S		
1	Базальт, Підгірнянське, Україна	53,2	1,21	18,6	9,103	1,583	7,79	4,13	0,17	0,13	1,09	2,92	–	0,03	6,02	2,87
2	Базальт, Берестовецьке, Україна	50,3	2,93	12,9	3,98	10,42	9,78	5,62	0,31	0,33	0,68	2,40	–	0,15	4,11	1,97
3	Скло Е [1]	53	–	15	0,1	–	17	4	–	–	0,1	0,2	10	-	3,24	2,88

Співвідношення цих оксидів, з урахуванням оксидів лужних металів, визначають величину модуля в'язкості M_μ . Як видно з табл. 2.1, значення модуля в'язкості в Підгірнянського базальту ($M_\mu=2,87$) і в склі Е ($M_\mu=2,88$) майже однакові й вищі, ніж у Берестовецького базальту ($M_\mu=1,97$). При формуванні волокон хімічний склад стекол грає важливу, але не єдину роль.

2.1.2. Температурний інтервал плавлення гірських порід

Температурний інтервал плавлення базальтів - важливий показник, що визначає можливість одержання гомогенних розплавів – визначався за методикою [210]. За початок плавлення приймали температуру $T_{н.пл}$, при якій відбувається прилипання зразка породи до платинової пластинки. Температура кінцевої температури плавлення $T_{к.пл}$ відповідає повному розтіканню породи що розплавилася. Дані по $T_{к.пл}$ вкрай важливі при виробництві БНВ, тому що визначають температуру при якій закінчується плавлення породи і починаються процеси повної дегазації та гомогенізації розплаву. Відповідно до технологічних нормативів при виробництві БНВ [58], кінцева температура плавлення $T_{к.пл}$ базальтового скла не повинна перевищувати 1450 °С.

Температурний інтервал плавлення для досліджуваних базальтів і скла Е представлені в таблиці 2.2.

Температурний інтервал плавлення для досліджуваних базальтів і скла Е представлені в таблиці 2.2. З таблиці 2.2 видно, що початок плавлення обох базальтів відбувається при однаковій температурі ($T_{н.пл} = 1165$ °С). Кінцева температура плавлення $T_{к.пл}$ в Підгірнянському базальті трохи вище, ніж у Берестовецькому базальті, але набагато нижче 1450 °С, що забезпечує однорідність стекол і гомогеність розплавів.

Таблиця 2.2 -Температурний інтервал плавлення гірських порід

№	Найменування породи, родовища	Температурний інтервал плавлення, °С	
		$T_{н.пл}$	$T_{к.пл}$
1	Базальт, Підгірнянське,	1165	1375
2	Базальт, Берестовецьке,	1165	1340
3	Скло Е [2]	1050	1064

При цьому, для обох типів досліджуваних базальтів температурний інтервал плавлення становить близько 200 °С, тоді як у склі Е він дуже вузький – менше 20° С, і знаходиться значно нижче ніж у базальтових порід.

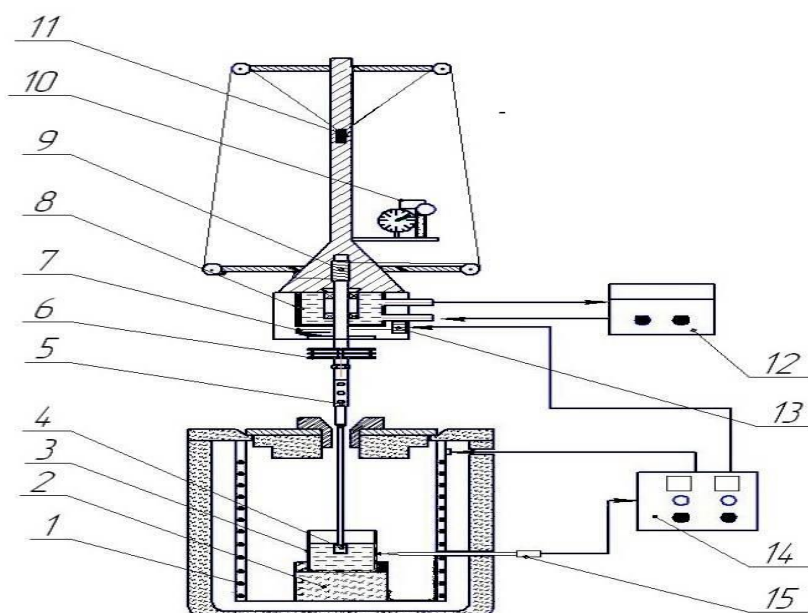
2.1.3 Одержання стекол

Одержання однорідних стекол проводилося за стандартною методикою, що описана в [58]. Зразок гірської породи подрібнювали до фракції 5 мм і завантажували в платиновий тигель та поміщали в лабораторну піч. Породу нагрівали в окисному середовищі до 1000 °С зі швидкістю 7-8 °С/хв і далі до 1450 °С зі швидкістю 2-5 °С /хв. Такий режим нагрівання дозволив уникнути можливого вспінювання розплаву після плавлення на стадії дегазації яка припинялась при температурі близько 1400 °С. Після припинення газовиділення, при температурі 1450 °С розплав витримували не менше 2 годин. Для визначення ступеня однорідності розплава його різко охолоджували, виливаючи у воду, щоб запобігти розвитку кристалізації і зафіксувати в ньому склообразний стан. Однорідність скла перевірялася візуально під мікроскопом МБИ-6 при 750-кратному збільшенні. При виявленні в структурі скла кристалічних й/або газових та тугоплавких включень, скло повторно нагрівали до 1450 °С і витримували при цій температурі для досягнення видимої гомогенності розплаву. Загальний час витримки розплавів при 1450 °С складав від 3 до 5 годин для Підгірнянського базальту і до 6 годин для Берестовецького базальту.

2.2 Методики проведення лабораторних досліджень характеристик силікатних розплавів

2.2.1 Динамічна в'язкість

Для визначення в'язкості силікатних розплавів у даній роботі застосовувався ротаційний метод, описаний в [255; 256]. На рис. 2.1 представлена функціональна схема високотемпературного віскозиметра, що складається з нагрівальної і механічної частин й електронного блоку керування.



- 1 - спіраль електропечі; 2 - підставка; 3 - тигель з розплавом (зовнішній циліндр); 4 - товкач (внутрішній циліндр); 5 – стержень (утримувач товкача);
 6 - дисковий радіатор; 7 - гальмо (блокування обертання);
 8 - холодильник; 9 - котушка з ниткою; 10 – мікрометричний гвинт;
 11 – наважка; 12 - термостат; 13 – реверсивний датчик;
 14 - блок управління; 15 – термопара.

Рис. 2.1 - Функціональна схема високотемпературного віскозиметра.

З метою підвищення точності вимірів проведена модернізація ротаційного віскозиметра Маргуліса-Воларовича [257] за рахунок застосування

вдосконалення механічної частини установки, а також використання сучасного електронного устаткування.

У віскозиметрі використовується відносний метод визначення в'язкості досліджуваної речовини. Абсолютні значення в'язкості оцінюються щодо в'язкості певного стандартного матеріалу, реологічні характеристики якого в даному інтервалі температур відомі й представлені у вигляді градувальних таблиць. В якості таких матеріалів нами використовувалися поліметилсилоксани (ПМС-100, ПМС-500, ПМС-1000) і скло К-15.

Метод дозволяє визначати в'язкість силікатних розплавів у діапазоні 1 - 2000 дПа·с. Нижня температурна межа вимірів обмежується кристалізаційними властивостями розплаву, а верхня температура, 1450 °С – параметрами нагрівальної частини установки. Проведена модернізація дозволила зменшити погрішність визначення в'язкості до 5 % і поліпшити умови експлуатації установки.

2.2.2 Густина

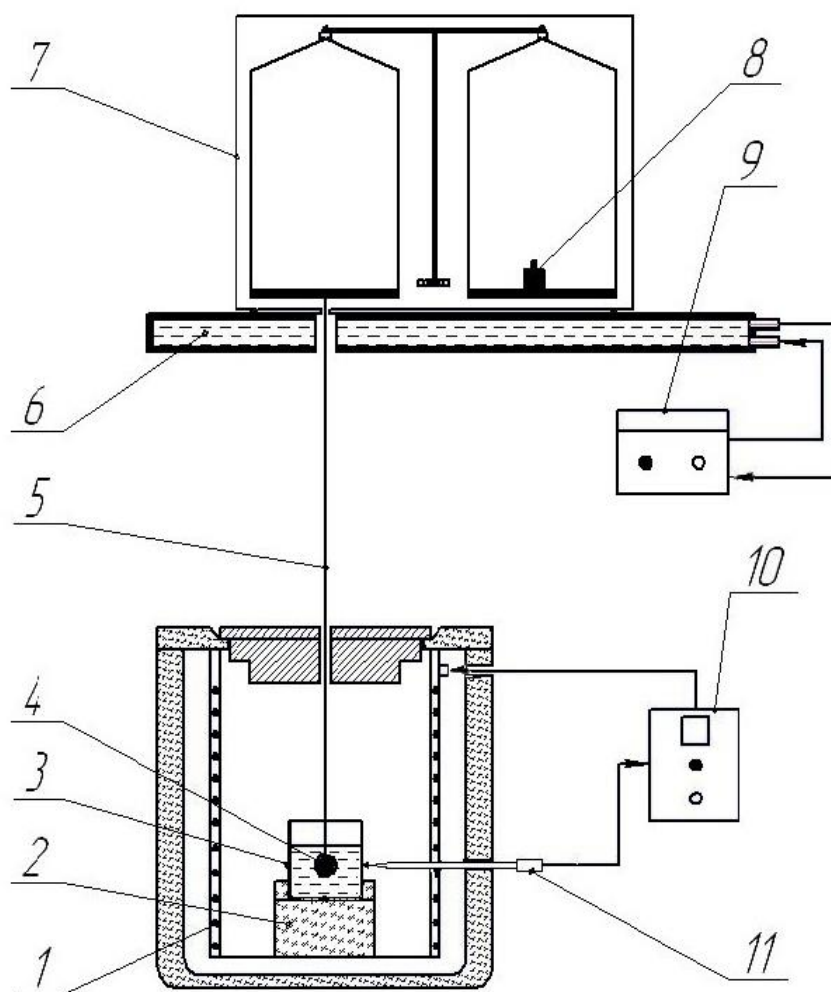
Для визначення густини розплавів використовувався відомий метод гідростатичного зважування платинової кульки [255; 258] на повітрі й у розплаві. Цей метод дозволяє визначати густину розплавів силікатних матеріалів у широкому інтервалі температур.

Функціональна схема експериментальної установки зображена на рис. 2.2.

Розрахунок густини досліджуваного розплаву робили по формулі [255]:

$$\rho_l = \rho_0 \cdot (P_{air} - P_l) / P_{air}, \quad (2.3)$$

де P_{air} , P_l - вага кульки на повітрі й у розплаві, відповідно; ρ_0 - густина платинової кульки. Погрішність визначення ρ_l в температурному діапазоні 1000-1450 °С не перевищує 3 %.



1 - спіраль електropечі; 2 - підставка; 3 - тигель с розплавом; 4 - платинова куля; 5 - нитка; 6 - плита охолоджувана водою; 7 – аналітичні ваги; 8 - наважка; 9 - термостат; 10 - блок управління; 11 - термопара.

Рис. 2.2 - Функціональна схема приладу для визначення густини силікатних розплавів.

2.2.3 Температура верхньої границі кристалізації.

При охолодженні розплаву в ньому утворюються кристалізаційні зародки, що визначають початок процесу кристалізації. Температура, що визначає початок появи кристалічної фази, є температурою верхньої границі кристалізації $T_{\text{вгк}}$, що зазвичай визначають методом загартування [174].

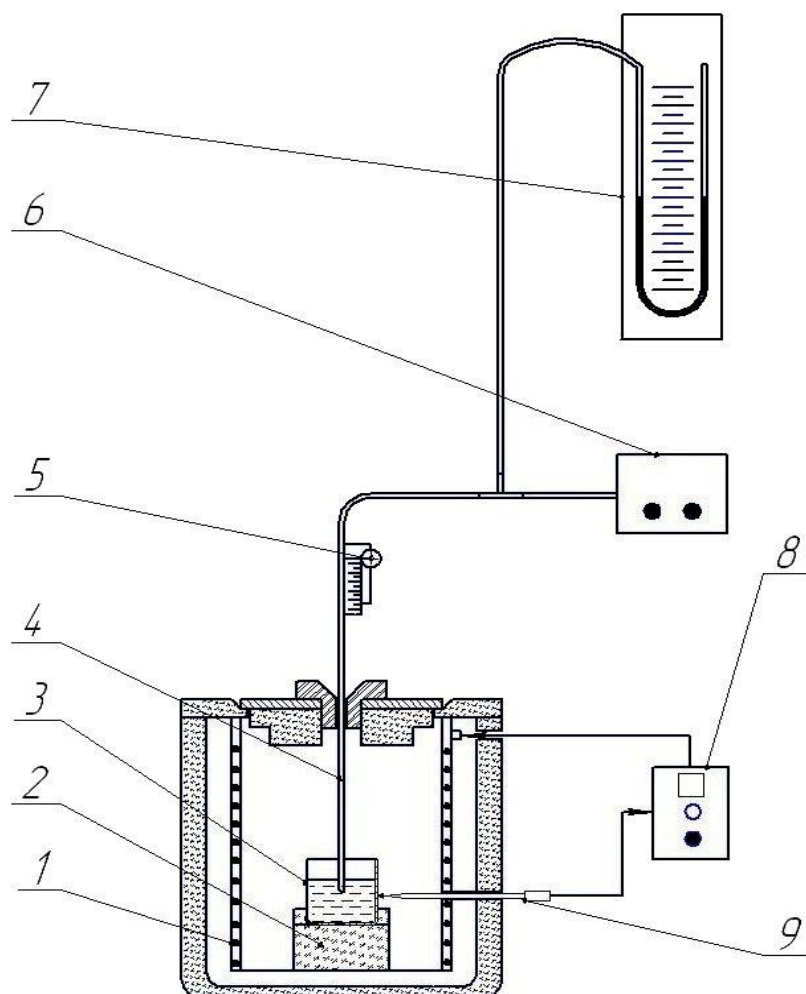
Відповідно до методу загартування досліджуваний розплав витримують 30 хвилин у печі в спеціальному тиглі при температурі $(1450 \pm 1^\circ\text{C})$. Стабільність температури розплаву забезпечувалася регулятором температури. Далі температуру розплаву знижували до заданої температури, при якій треба визначити наявність кристалів, і витримували 2 години. Потім розплав різко охолоджували, виливаючи його з тигля у воду, що, власно, і є «загартуванням», яке дозволяє зафіксувати структуру розплаву при даній температурі.

2.2.4 Поверхневий натяг

Поверхневий натяг розплавів визначали методом максимального тиску бульбашки [255]. Функціональна схема представлена на рис. 2.3. Поверхневий натяг σ визначаємо зі співвідношення $p_h = \rho_l gh + 2\sigma/R$, де R - радіус капіляра; h висота стовпа розплаву в капілярі; p_h - сумарний тиск, при якому на кінці капіляра утвориться пухирець газу; $\rho_l gh$ - гідростатичний тиск.

Капілярний тиск $p_\sigma = 2\sigma/R$ розраховується як різниця сумарного й гідростатичного тисків $p_h - \rho_l gh$, обумовлених у ході експерименту.

Поверхневий натяг розплаву визначаємо по формулі $\sigma = (p_h - \rho_l gh) \cdot R/2$. Відносна погрішність метода не перевищує 10 %.



- 1 - спіраль електропечі; 2 - підставка; 3 - тигель с розплавом;
 4 - капіляр; 5 – мікрометричний пристрій; 6 - мікрокомпресор;
 7 - манометр; 8 - блок управління; 9 – термопара

Рис. 2.3 - Функціональна схема приладу для визначення поверхневого натягу силікатних розплавів.

2.2.5 Змочувальна здатність.

Змочувальна здатність розплавів оцінюється по величині крайового кута змочування поверхні платино-родієвого сплаву, з якого виготовлені фільєрні живильники для виробництва БНВ. Крайовий кут змочування визначається за методикою [255], візуально, за допомогою високотемпературного мікроскопа - лабораторній оптичній установці, схема якої показана на рис. 2.4.

Зразок еркльозу у формі таблетки встановлювався на платинову підкладку, що розміщалася на предметному столику в горизонтальному положенні усередині електропечі опору. При нагріванні зразка в електропечі, відбувалося спочатку оплавлення еркльозу, а потім утворення краплі розплаву. При певній температурі вимірювся кут змочування краплею поверхні підкладки. Погрішність виміру крайового кута змочування не перевищувала 0,5 град.

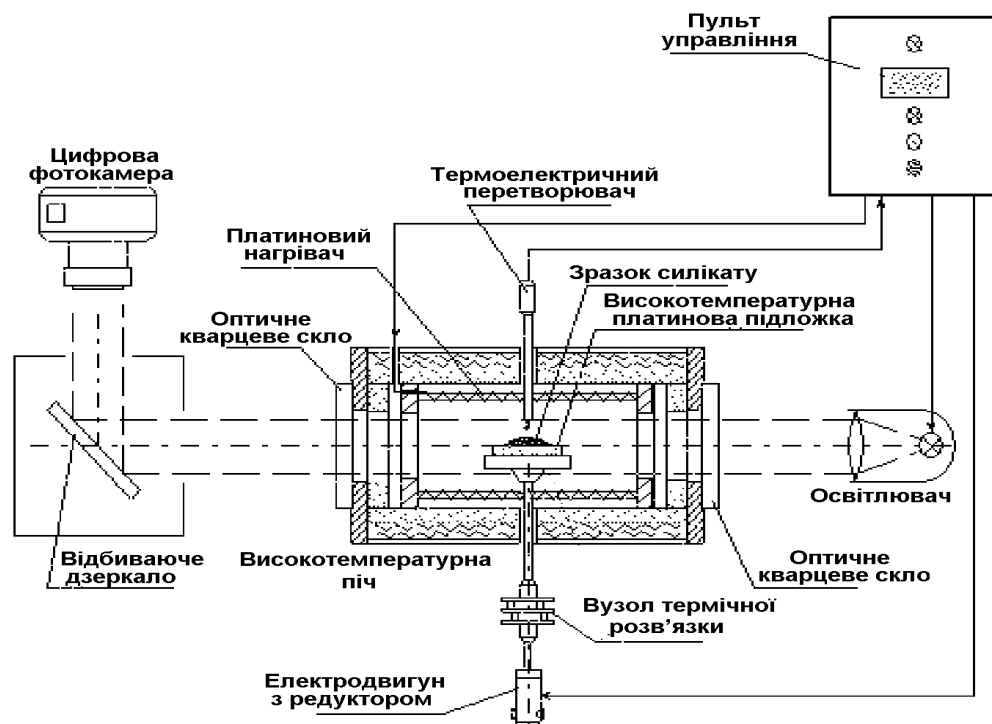


Рис. 2.4 - Функціональна схема установки для визначення змочувальної здатності силікатних розплавів.

2.2.6 Модуль пружності

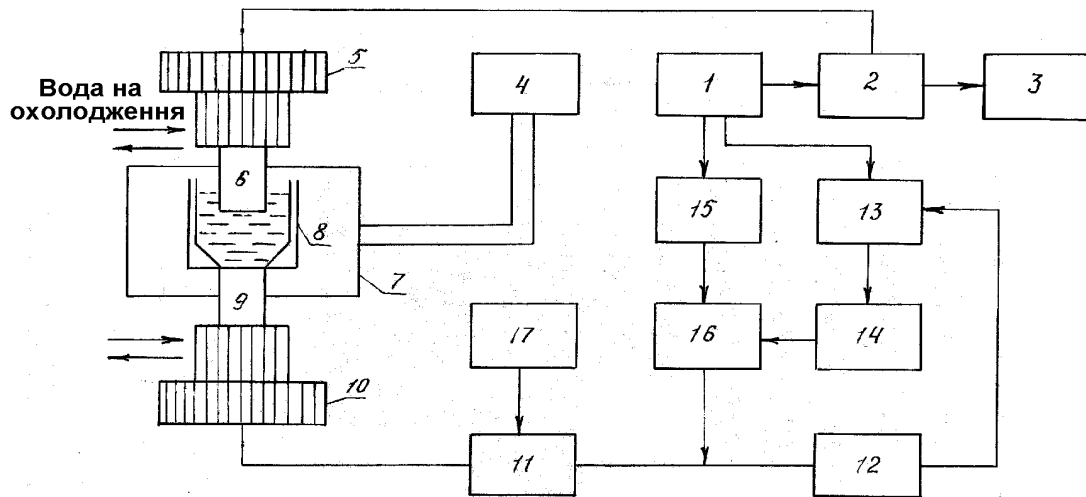
Ступінь зміни структури розплавів силікатів під впливом різних факторів оцінюється шляхом дослідження таких фізико-механічних характеристик розплаву, як модуль пружності K_{el} , який визначається за формулою:

$$K_{el} = \rho_l c_{ac}^2, \quad (2.4)$$

де c_{ac} - швидкість звуку в розплаві. Густина розплаву ρ_l визначалася за методикою, описаною в підрозділі 2.2.2. Для визначення швидкості звуку c_{ac} в розплавах з високою в'язкістю застосовувався імпульсний метод в технічно доступному мегагерцовому діапазоні, який описаний в [178-180; 185]. Сутність методу полягає в тому, що в досліджуваній розплав періодично посиляються високочастотні акустичні імпульси, які після проходження через нього перетворюються в електричні імпульси. Швидкість ультразвуку в розплаві визначається за формулою: $c_{ac} = 2\Delta l f / n$, де Δl - зміна акустичної бази, f - частота ультразвукових коливань, n - число пульсацій.

Докладний опис експериментальної установки для виміру c_{ac} акустичним імпульсним методом в силікатних розплавах у діапазоні частот від 1 до 10 МГц і принцип її дії приводиться в роботах [180; 184; 186]. Блок-схема установки представлена на рис. 2.5. Установка складається із трьох, зв'язаних між собою функціонально, частин - радіотехнічної, механічної й нагрівальної.

Температурний інтервал, у якому можлива надійна оцінка c_{ac} , обмежений чутливістю акустичної установки. Нижня границя інтервалу температур, обмежена також різким зростанням в'язкості силікатного розплаву при наближенні до області кристалізації. Тому c_{ac} вимірювалася при $T_l \geq T_{вгк}$.



- 1 - генератор імпульсів; 2 - генератор синусоїдальних коливань; 3 - частотомір;
 4 - терморегулятор; 5,10 – керамічні перетворювачі; 6,9 - хвильоводи; 7 - піч;
 8 - тигель з розплавом; 11 - змішувач; 12 - детектор; 13 - осцилограф;
 14 - блок керування атенюатором; 15 - генератор проміжної частоти;
 16 – зразковий атенюатор; 17 - гетеродин

Рис. 2.5 - Блок-схема установки по визначенню швидкості звуку в силікатному розплаві імпульсним методом:

Сумарна погрішність виміру швидкості ультразвуку в розплаві коливається в інтервалі 1,5 - 5 %, так що сумарна погрішність оцінки K_{el} розплаву не перевищує 5%.

2.3 Методики дослідження структурно-механічних властивостей силікатних безперервних волокон

2.3.1 Визначення діаметра

Визначення середнього діаметра елементарного волокна d_e проводилося, відповідно до вимог ДСТУ [259], на оптичному мікроскопі. Волокно поміщали на предметне скло, розміщене на столику мікроскопа МБИ-6 так, щоб волокна розташовувалися перпендикулярно шкалі окулярної виміральної лінійки.

Діаметр елементарного безперервного волокна вимірювали при збільшенні 750^x з точністю до 0,1 мкм. Виміри проводили з 30 волокнами, узятими з різних джгутів, і обчислювали середньоарифметичне значення з точністю до 1 мкм.

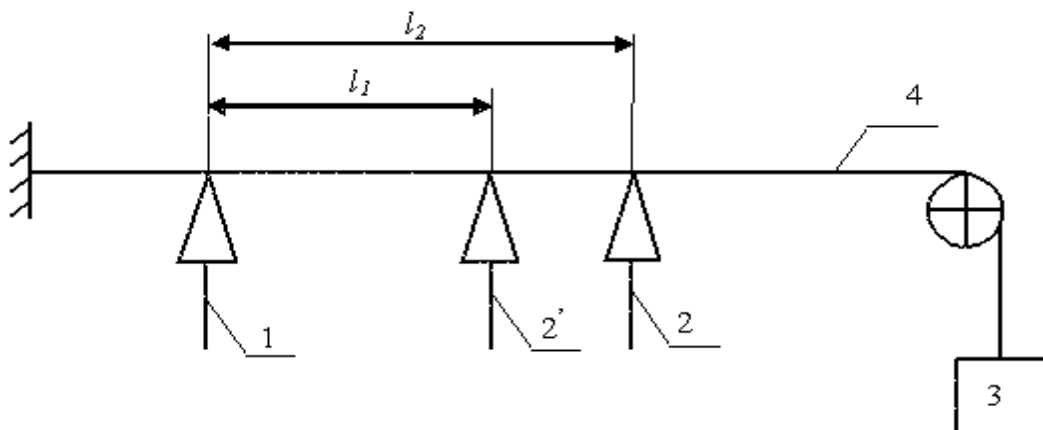
2.3.2 Модуль Юнга.

Визначення модуля пружності (модуля Юнга K_Y) безперервних базальтових волокон проводилося неруйнуючим акустичним методом [60] по величині швидкості поширення ультразвуку у волокні.

Для розрахунку модуля Юнга використовувалася формула:

$$K_Y = \rho_v c_{ac}^2, \quad (2.5)$$

де ρ_v - густина волокна; c_{ac} - швидкість ультразвукових хвиль у волокнах. Схема виміру швидкості ультразвуку в базальтових волокнах наведена на рис.2.6. На акустичній установці визначалася швидкість поширення звуку в безперервних волокнах діаметром від 7 до 20 мкм.



1 – ультразвуковий випромінювач; 2, 2' – ультразвукові приймачі;
3 – наважка; 4 – волокно.

Рис. 2.6 - Схема вимірювання швидкості ультразвуку в базальтових волокнах

Швидкість поширення ультразвукових хвиль у волокнах розраховувалася по формулі: $c_{ac} = (l_2 - l_1)/(t_2 - t_1)$, де t_1, t_2 – час проходження ультразвуковою хвилею відстані l_1 й l_2 , відповідно.

Вимір проводили в такий спосіб. Один кінець пучка волокон закріплювали гвинтом на штативі, а інший кінець пучка, як показано на рис. 2.6, пропускали через блок і підвішували до нього навантаження масою від 5 до 10 грам. Волокна вставлялися в спеціальні пази у випромінювачі й приймачі для максимального акустичного контакту з пьезоперетворювачем. При цьому випромінювач був зафіксований, а приймач переміщався на штативі уздовж волокна. Відстань l_1 між випромінювачем і приймачем знаходили по максимальній амплітуді резонансного сигналу на екрані осцилографа. Величину l_1 вимірювали за допомогою лінійки з точністю 0,5 мм. Час t_1 проходження звуку по ділянці волокна довжиною l_1 від випромінювача до приймача визначали, сполучаючи строб з напівперіодом імпульсу сигналу на екрані осцилографа. Отже, час затримки генеруємого сигналу строба відповідало часу затримки даного імпульсу. Значення t_1 відображалось на цифровому табло на приладовій панелі установки. Шляхом переміщення приймача по штативі уздовж волокна визначали наступну ділянку волокна, на якому спостерігався резонансний сигнал. Визначали відстань l_2 і тим же способом, як описано вище, знаходили час поширення звуку на цій відстані t_2 .

Для розрахунку модуля пружності волокон K_Y за формулою (2.5) необхідно визначити густину силікатних волокон ρ_e . Метод визначення ρ_e полягає в визначенні маси m_e одиничних волокон чи пучка волокон фіксованої довжини l_e з діаметром d_e , шляхом зважування на торсійних вагах ВТ-30.

Зважування одиничних елементарних безперервних волокон діаметром $d_{\epsilon} = 7-20$ мкм із-за їх малої ваги на цих вагах практично неможливо. Тому проводилося зважування пучка безперервної нитки волокна постійного діаметру d_{ϵ} , який визначався за методикою, описаною в 2.3.1. і фіксованої довжини l_{ϵ} , яка визначалася на лабораторному стенді, описаному в 3.1.1.

Густина волокон розраховується по формулі $\rho_{\epsilon} = \frac{4m_{\epsilon}}{\pi d_{\epsilon}^2 l_{\epsilon}}$.

2.3.3 Міцність

Визначення міцності на розрив елементарних безперервних волокон P_{ϵ} визначали непрямым методом за методикою, докладно описаною в роботі [260].

Випробування міцності волокон на розрив робили по ГОСТ 6943.5-71 на розривній машині, що представляє собою динамометр вагового типу, сконструйованому на базі аналітичних вагів ВЛА-200 (АДВ-200). На рис. 2.7 представлена схема вимірювальної установки.

Зразки волокон для випробування готували в такий спосіб. З бобіни пристрою, що намотує, знімали певну довжину волокна, отриманого при строго фіксованих режимних параметрах формування, і за методикою, описаною в підрозділі 2.3.1, вимірювали його діаметр. Потім волокно нарізали на малі відрізки довжиною по 10 мм кожне й наклеювали на паперові рамки клеєм. Зразок закріплювали в затисках, після чого розрізали стінки рамки й розривали волокно.

Фіксувалося значення розривного навантаження, при якій волокно розривалося. Діаметр волокна в місці розриву вимірювали за допомогою мікроскопа.

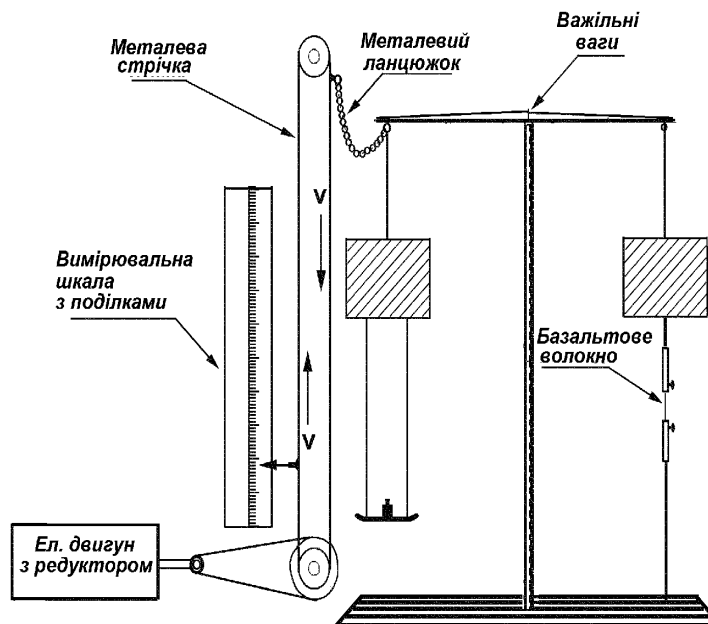


Рис. 2.7 - Схема установки по вимірюванню міцності волокна.

Виміри проводили на 30 довільно обраних волокнах. Межа міцності волокон при розтягуванні розраховується по формулі: $\Pi_{\epsilon} = 4P_{str} / \pi d_{\epsilon}^2$, де P_{str} - розривне навантаження, d_{ϵ} - діаметр волокна. Визначалося середньо-арифметичне значення міцності обмірюваних волокон Π_{ϵ} .

2.3.4 Капілярно - пориста структура

Дослідження капілярно - пористої структури волокон виконували на приладі ASAP 2000M "Mikromeritics" статичним об'ємним методом визначення ізотерм сорбції азоту з послідовним розрахунком: загального об'єму пор; диференційного розподілу об'єму і поверхні пор за значеннями ефективних розмірів по теорії Баррета, Джойнера, Халенда (ВЈН) [261].

Методика вимірювання включає попереднє підготування зразків шляхом дегазації при тиску 10^{-3} мм рт. ст. (0,133 Па) в інтервалі температур у межах 15-

400 °С. Час дегазації залежить від температури, яку використовують, і складає у середньому 10-36 годин. Підготовлений для вимірювання зразок переносять в вимірювальний порт приладу для аналізу, куди мікродозами подається газ-сорбат азот. У результаті сорбційного аналізу визначають залежність об'єму сорбованого зразком азоту від відносного тиску азоту при постійній температурі -196 °С, тобто одержують ізотерми сорбції по яких виконують необхідні розрахунки.

2.3.5 Дослідження поверхні волокон

Дослідження мікроструктури поверхні волокон в прямому та відбитому світлі проводились методом оптичної мікроскопії в іммерсійних середовищах на оптичному мікроскопі “Olympus BX60” оснащеному комп'ютером і фотооб'єктивом, при збільшенні до 1250 $\times$.

2.4. Експериментальне визначення теплофізичних і реологічних властивостей розплавів досліджуваних базальтів

2.4.1 В'язкість, густина і кристалізаційна здатність

Визначення залежності в'язкості досліджуваних розплавів від температури проводилося за методикою, описаної в пункті 2.2.1. Дослідження густини розплавів базальтів при різних температурах виконані за методикою, що описана в пункті 2.2.2. Оцінка кристалізаційної здатності базальтових розплавів і визначення температури верхньої границі кристалізації проводилася за методикою, розглянутою в пункті 2.2.3. Результати проведених досліджень для розплавів модельних базальтів представлені в таблиці 2.3. Там же, для порівняння наведені відповідні дані для скла Е.

З таблиці 2.3 видно, що в дослідженому інтервалі температур в'язкість розплаву Підгірнянського базальту майже в п'ять разів перевищує в'язкість розплаву Берестовецького базальту, що обумовлено розходженням їхніх хімічних складів (див. табл. 2.1). Модуль в'язкості M_μ відображає сукупний вплив різних оксидів, що входять у хімічний склад стекл, на реологічні властивості розплавів.

Результати дослідження показали, що в'язкість розплавів модельних базальтів, як і в'язкість скла E , зростає зі зниженням температури за рівнянням Арреніуса-Ейринга:

$$\mu_l = \mu_0 \cdot \exp \frac{E_\mu}{RT_l}, \quad (2.6)$$

де E_μ - енергія активації в'язкої течії, μ_0 - передекспоненційний множник, $\tilde{R}$ - універсальна газова константа. Підставляючи в (2.6) експериментальні значення в'язкості рідини $\mu_l = f(T_l)$, величину енергії активації E_μ , можна визначити по нахилу прямої $\ln \mu_l = f(T_l^{-1})$ й розрахувати по формулі $E_\mu = \tilde{R} \cdot \frac{\ln \mu_{l1} - \ln \mu_{l2}}{1/T_{l1} - 1/T_{l2}}$, де μ_{l1} й μ_{l2} - в'язкості розплаву, вимірювані при температурах T_{l1} й T_{l2} . Розраховані значення E_μ досліджуваних розплавів наведені в таблиці 2.3. Для розплаву Берестовецького базальту $E_\mu = 248$ кДж/моль, а для розплаву Підгірнянського базальту $E_\mu = 260$ кДж/моль. Як відзначено в розділі 1, оптимальні значення E_μ розплавів, використовуваних для одержання БНВ не повинні перевищувати 270 кДж/моль [57-58]. З таблиці 2.3 видно, що величини густини розплавів Берестовецького й Підгірнянського базальтів близькі по величині та у зазначеному інтервалі температур

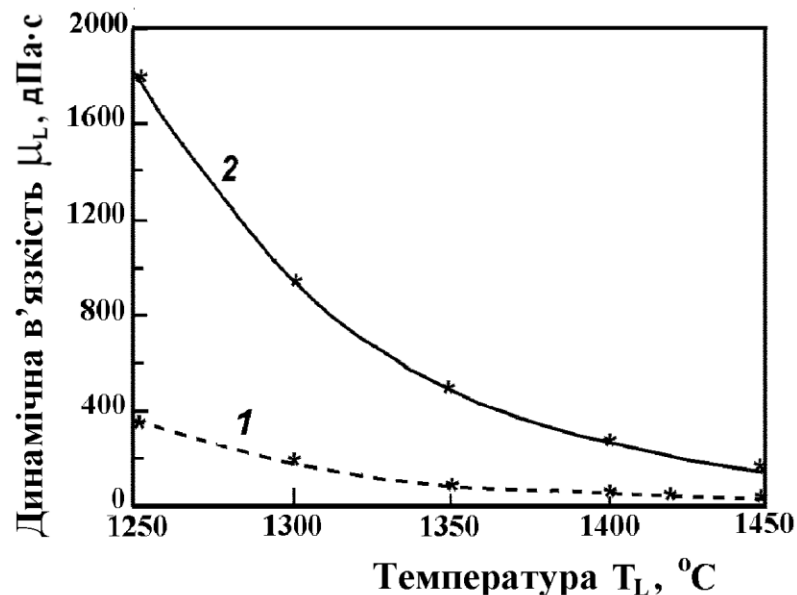
змінюються лише на $1 \div 1,5\%$. Зі збільшенням температури, густина розплавів знижується за лінійним законом

$$\rho_l = \rho_{l0} + k_\rho (T_l - T_0), \quad (2.7)$$

де ρ_{l0} - густина розплаву при температурі T_0 , обраної в якості стандартної, а k_ρ - температурний коефіцієнт густини.

З табл. 2.3 видно, що значення $T_{\text{впк}}$ для досліджуваних розплавів істотно вище, ніж у розплавах скла Е, що, як зазначалось в розд.1, характерно для всіх базальтових стекол. У малов'язкому розплаві Берестовецького базальту величина $T_{\text{впк}}$ вище, ніж у більш в'язкому розплаві Підгірнянського базальту, що підтверджує більшу схильність розплавів малов'язких базальтів до кристалізації [158].

На рисунках 2.8 та 2.9 представлені експериментальні дані по температурній залежності, відповідно, в'язкості й густини розплавів модельних об'єктів, що використовувалися у роботі.

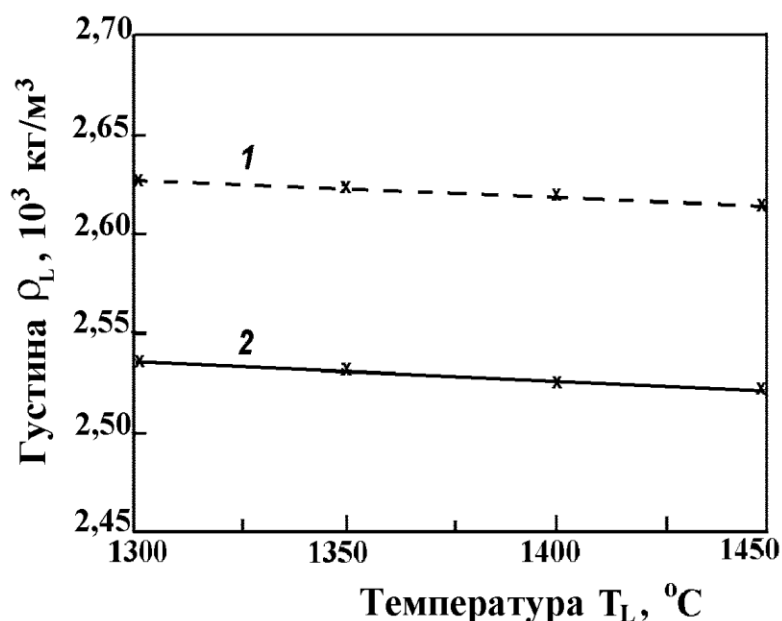


1 – Берестовецький базальт; 2 – Підгірнянський базальт

Рис. 2.8 - Залежність в'язкості розплавів модельних базальтів від температури
Порівняння експериментальних даних (точки) з розрахунком (лінії)

Таблиця 2.3 - Густина, в'язкість, енергія активації й кристалізаційна здатність базальтових розплавів

№ п.п	Порода, родовище	Густина, ρ_l , кг/м3				В'язкість, μ_l , дПа·с					E_μ , кДж/моль	$T_{\text{в.г.к.}}$, °C
		Температура T_l , °C				Температура T_l , °C						
		1450	1400	1350	1300	1450	1400	1350	1300	1250		
1	Базальт, Підгірнянський, Україна	2520	2526	2530	2535	155	270	490	945	1800	260	1240
2	Базальт, Берестовецький, Україна	2608	2616	2621	2626	36	62	106	190	354	248	1275
3	Скло Е [1]	—	—	—	2470	—	—	—	320	530	280	1130



1 – Берестовецький базальт; 2 – Підгірнянський базальт.

Рис. 2.9 - Залежність густини розплавів модельних базальтів від температури. Порівняння експериментальних даних (точки) з розрахунком (лінії)

2.4.2 Поверхневий натяг і змочувальна здатність

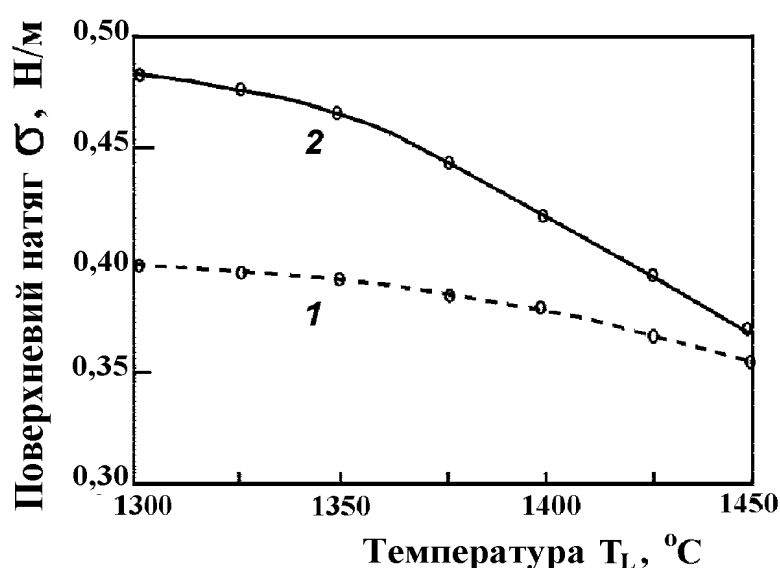
Поверхневий натяг модельних розплавів на границі з повітрям визначався за методикою, що описана в п. 2.2.4. Поверхневий натяг модельних розплавів базальтів вимірювався в інтервалі температур $T_{l0} = 1300 \div 1450$ °C. Результати вимірів наведені в таблиці 2.4 і представлені на рисунку 2.10.

З таблиці 2.4 і рис. 2.10 видно, що поверхневий натяг у розплаві Підгірнянського базальту вище, і сильніше залежить від температури, ніж у розплаві Берестовецького базальту.

Змочувальна здатність характеризує ступінь адгезії базальтових розплавів до платіно-родієвої поверхні як енергію молекулярного зв'язку між рідиною й твердою поверхнею. Коефіцієнт адгезії σ_{ad} визначає відношення енергії адгезії до одиниці поверхні.

Таблиця 2.4 - Експериментальні дані залежності поверхневого натягу розплавів базальтів від температури

Найменування породи, родовища	$\sigma, 10^{-3} \text{ Н/м}$			
	$T_l, ^\circ\text{C}$			
	1450	1400	1350	1300
Базальт, Підгірнянське	366	420	465	484
Базальт, Берестовецьке	354	378	392	398



1 – Берестовецький базальт; 2 – Підгірнянський базальт

Рис. 2.10 - Залежність поверхневого натягу розплавів базальтів від температури. Порівняння експериментальних даних (точки) з розрахунком (лінії).

Відповідно до рівняння Юнга-Дюпре, коефіцієнт σ_{ad} пов'язаний з коефіцієнтом поверхневого натягу рідини на границі з газом σ співвідношенням $\sigma_{ad} = -\sigma \cos \theta_m$, де θ_m - крайовий кут змочування. У такий спосіб змочувальну здатність розплаву можна оцінювати по величині $\cos \theta_m$. Вимір крайового кута змочування θ_m проводилися на установці й за методикою, описаною в пункті 2.2.5. Результати визначення крайового кута змочування платіно-родієвого сплаву

модельними базальтовими розплавами й розплавами скла Е, а також значення $\cos \theta_m$ наведені в таблиці 2.5.

З табл. 2.5 видно, що для досліджуваних розплавів базальтів крайовий кут змочування θ_m в значній мірі залежить від температури. При підвищенні температури розплаву від 1250 до 1350 °С змочувальна здатність розплавів базальтів різко зростає. При $T_l > 1350^\circ\text{C}$ спостерігається практично повне змочування пластин. Як відомо, змочування платино-родієвої поверхні розплавами скла Е незначне, причому величина кута θ_m майже не залежить від температури.

Таблиця 2.5 - Залежність змочувальної здатності розплавів від температури

Найменування породи, родовище	Крайовий кут змочування θ_m , град				
	Температура T_l , °С				
	1250	1275	1300	1325	1350
Базальт, Підгірнянське	28	23	17	12	8
Базальт, Берестовецьке	23	16	12	10	8
Скло Е	34	34	34	33	33
Найменування породи, родовище	$\cos \theta_m$				
	Температура T_l , °С				
	1250	1275	1300	1325	1350
Базальт, Підгірнянське	0,88	0,92	0,955	0,978	0,99
Базальт, Берестовецьке	0,92	0,96	0,98	0,985	0,99
Скло Е	0,83	0,83	0,83	0,84	0,84

Адгезія розплавів є важливим чинником, що визначає швидкість витікання розплаву з фільтри при формуванні волокна. Як буде показано нижче, при всіх досліджених режимних параметрах T_l розплавів модельних базальтів до виходу з фільтри не знижується менше 1300 °С. Тому, відповідно до даних табл. 2.5, можна вважати, що при цих температурах спостерігається повне змочування. Тоді з точністю до 3 % $\cos \theta_m \approx 1$, отже, коефіцієнт адгезії $\sigma_{ad}(T_l) = -\sigma(T_l)$. Наведені експериментальні дані свідчать про те, що в процесі формування волокон з модельних базальтових розплавів внаслідок високого змочування можливе затікання фільтрного поля (фільтр) платино-родієвого живильника.

2.4.3. Модуль пружності

Для визначення модуля пружності K_{el} досліджуваних розплавів були вимірювані швидкості звуку в розплавах c_{ac} за методикою описаною в 2.2.6. Виміри проведені в температурному інтервалі $1270 \div 1450$ °C при постійній частоті ультразвуку $f_{ac}=1,8$ МГц. Густина розплавів ρ_l взята з табл. 2.3.

Модуль пружності розплавів K_{el} розраховувався по формулі (2.4). Температурні залежності $c_{ac} = f(T_l)$ й $K_{el} = f(T_l)$ у розплавах Підгірнянського й Берестовецького базальтів наведені в таблиці 2.6.

З табл. 2.6. видно, що швидкість звуку c_{ac} в досліджуваних розплавах базальтів в інтервалі температур $1300 \div 1450$ °C збільшується зі зниженням температури. В [170; 186] нами показано, що залежність $c_{ac} = f(T_l)$ при зниженні температури розплаву від 1450 °C до певної для кожного базальту температури має лінійний характер. Починаючи від цієї температури нахил кривої $c_{ac} = f(T_l)$ різко збільшується і, при подальшому зменшенні T_l , зростання c_{ac} в розплаві відбувається також за лінійним законом, але більш інтенсивніше. Такий специфічний характер залежності $c_{ac} = f(T_l)$ є характерним для обох базальтів і може свідчити про стрибкоподібну зміну в структурі розплаву [170; 186].

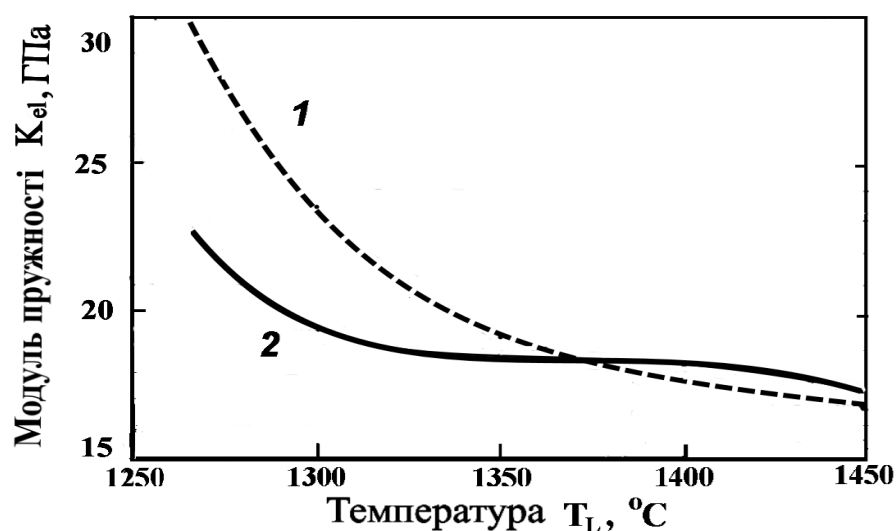
Таблиця 2.6 - Температурні залежності швидкості звуку й модуля пружності розплавів гірських порід.

Найменування породи, родовище	Швидкість звуку c_{ac} , м/с				Модуль пружності K_{el} , ГПа,			
	Температура, °C				Температура, °C			
	1450	1400	1350	1300	1450	1400	1350	1300
Базальт, Підгірнянське	2645	2688	2728	2770	17,6	18,3	18,8	19,5
Базальт, Берестовецьке,	2540	2620	2700	2970	16,9	18,0	19,2	23,3

На рис. 2.11 представлені залежності $K_{el} = f(T_l)$ для розплавів обох досліджуваних базальтів. З табл. 2.6. і рис. 2.11 видно, що модуль пружності K_{el} ,

розрахований за даними c_{ac} для розплавів модельних базальтів в досліджуваному інтервалі температур також збільшується при зменшенні T_l , а характер цієї залежності обумовлено, в першу чергу, температурною залежністю c_{ac} .

Модуль пружності K_{el} , відображає структурні перетворення в розплаві при температурі, коли величина dc_{ac}/dT_l , що характеризує нахил $c_{ac} = f(T_l)$, мінняє значення [170; 186].



1 – Берестовецький базальт; 2 – Підгірнянський базальт.

Рис. 2.11 – Модуль пружності розплавів базальтів в залежності від температури

2.5 Аналітична залежність в'язкості й поверхневого натягу розплавів від температури

Для аналізу процесу витікання розплаву з фільери і для можливості його моделювання необхідно знайти аналітичне представлення залежностей $\mu_l = f(T_l)$ і $\sigma = f(T_l)$ для початкової високотемпературної області формування волокон. В області температур $T_l = 1250 \div 1450$ °C в'язкість розплавів модельних базальтів при будь-якому значенні T_l можна оцінити з високою точністю шляхом аналізу

результатів вимірів μ_l представлених у таблиці 2.3 з використанням рівняння (2.6). Чисельні значення коефіцієнтів μ_0 і E_μ рівняння Арреніуса – Ейринга в інтервалі температур розплаву $T_l=1250 \div 1450^\circ\text{C}$ мають наступні значення: для Берестовецького базальту $\mu_0 = 9,93 \cdot 10^{-8}$ Па·с; $E_\mu = 248$ кДж/моль, для Підгірнянського базальту $\mu_0 = 8,32 \cdot 10^{-8}$ Па·с; $E_\mu = 260$ кДж/моль; У зазначеному інтервалі температур залежність в'язкості розплаву від температури можна представити в системі СІ у вигляді наступних рівнянь, для Підгірнянського базальту:

$$\mu_l = 8,32 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{3,28 \cdot 10^4}{T_l}\right); \quad (2.8)$$

для Берестовецького базальту:

$$\mu_l = 9,93 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{3,0 \cdot 10^4}{T_l}\right). \quad (2.9)$$

Аналіз представлених у пункті 2.4.2 результатів вимірів поверхневого натягу розплавів показав, що експериментальні залежності $\sigma = f(T_l)$ добре апроксимуються формулою:

$$\sigma(T_l) = \sigma_0 + \frac{T_{\sigma 0} - T_l}{a(T_{\sigma 0} - T_l) + b}, \quad (2.10)$$

де $T_{\sigma 0}$ - стандартна температура; a і b - константи. У якості стандартної приймемо температуру $T_0 = 1730$ К (1463°C), при якій поверхневий натяг для обох модельних базальтів має однакове значення $\sigma_0 = \sigma(T_0) = 350$ мН/м.

Підставляючи в (2.10) експериментальні значення поверхневого натягу з таблиці 2.4, а також значення T_0 й σ_0 , визначимо коефіцієнти a і b для кожного розплаву модельного базальту. Таким чином, розрахункові залежності для оцінки

поверхневого натягу розплаву базальту в інтервалі 1300-1450 °C мають вигляд (у системі СИ), для Підгірнянського базальту:

$$\sigma(T_l) = 350 \cdot 10^{-3} + \frac{1730 - T_l}{3 \cdot (1730 - T_l) + 645}; \quad (2.11)$$

для Берестовецького базальту:

$$\sigma(T_l) = 350 \cdot 10^{-3} + \frac{1730 - T_l}{9 \cdot (1730 - T_l) + 1550}. \quad (2.12)$$

Порівняння з експериментальними даними аналітичних залежностей $\mu_l = f(T_l)$ для модельних базальтів, розрахованих, відповідно, по рівняннях (2.8) і (2.9), а також порівняння з експериментальними даними аналітичних залежностей $\sigma = f(T_l)$ для модельних базальтів, розрахованих по рівняннях (2.11) і (2.12), показує, що розбіжність між розрахунковими й експериментальними значеннями в'язкості розплаву і його поверхневого натягу не перевищує 1,5 %, що лежить у межах точності їх експериментального виміру.

За допомогою рівнянь (2.11) і (2.12) визначаються коефіцієнти адгезії для обох базальтів по представленому в пункті 2.4.2 співвідношенню $\sigma_{ad} = -\sigma \cos \theta_m$ при $T_l > 1300$ °C і при умові, що $\cos \theta_m = 1$.

Питання про представлення в аналітичній формі залежності реологічних властивостей скломаси від температури у струмені і на стадії склування докладно розглядається в розділі 4.

2.6 Експериментальне визначення структурно-механічних властивостей волокон, отриманих з розплавів досліджуваних базальтів

2.6.1 Модуль Юнга

Експериментальне визначення модуля Юнга волокон K_Y , отриманих з розплавів модельних базальтів, проводилося відповідно до методики, описаної в

2.3.2. Виміри K_Y проводилися для волокон з діаметрами в інтервалі від $d_\phi = 9$ до 12 мкм, отриманих при різних умовах формування.

Не встановлено помітного впливу параметрів T_{l0} , H і d_ϕ на величину K_Y . У межах погрішності вимірів не виявлено чіпкої залежності модуля пружності ні від швидкості витягування v_ϕ , ні від діаметра d_ϕ отриманих безперервних волокон, на що вказується в роботі [42].

Для перевірки впливу діаметра базальтових волокон на величину модуля Юнга були проведені додаткові дослідження. Обмірювано модуль пружності грубих волокон ($d_\phi = 100 \div 200$ мкм), отриманих на універсальному стенді при малих швидкостях витягування v_ϕ . Методика визначення густини й швидкості звуку грубих волокон аналогічна описаної в 2.3.3, але забезпечувала меншу погрішність при вимірі c_{ac} . Швидкість звуку в грубих волокнах у середньому виявилася трохи вище, ніж у волокон малого діаметра, що може бути пов'язане з особливістю визначення цього параметра в даній методиці. Як указувалося в 2.3.3, c_{ac} для безперервних волокон вимірялася в пучку волокон, що складалось з певної кількості елементарних волокон. Значення c_{ac} для грубих волокон вимірялося в суцільній мононіті.

Результати дослідження модуля пружності базальтових волокон наведені в таблиці 2.8.

Таблиця 2.8 - Густина, швидкість звуку й модуль пружності волокон різних діаметрів, отриманих з модельних розплавів.

Порода, родовище	Діаметр d_ϕ , мкм	Густина ρ_ϕ , кг/м ³	Швидкість звуку, c_{ac} , м/с	Модуль Юнга K_Y , ГПа
Базальт, Підгірнянське	9-12	2710	5480	81,4
	190	2700	5550	83,2
Базальт, Берестовецьке	9-12	2730	5570	84,7
	130	2750	5690	89,0

З даних представлених у табл. 2.8, видно, що на модуль Юнга волокон впливає їхній склад і діаметр волокна. Модуль Юнга волокон Берестовецького базальту вищий чим у волокон Підгірнянського базальту.

Деяке збільшення модуля Юнга у волокон при значному підвищенні їхнього діаметра можна пояснити тим, що модуль Юнга в масивних стеклах, як відомо, на 10-15% більше, ніж у волокон, отриманих із цих стеклах [1; 46; 192]. Отже, модуль пружності волокна досить великого діаметра повинен наближатися до модуля пружності масивного скла.

Результати експериментального дослідження показали, що модуль Юнга базальтових волокон істотно вище, ніж у волокон, отриманих з нейтральних стеклах. Для волокон, отриманих зі скла Е, $K_Y = 70,6$ ГПа при $d_e = 9$ мкм і $K_Y = 74,0$ ГПа при $d_e = 180$ мкм [60].

Для Підгірнянського базальту зі збільшенням d_e в 20 разів модуль Юнга K_Y збільшується всього лише на 2 %, тоді як для Берестовецького базальту при збільшенні діаметра волокна в 10-15 разів модуль Юнга зростає на 5 %.

2.6.2 Міцність.

Міцність волокон Π_e з розплавів Підгірнянського й Берестовецького базальтів визначалася за методикою, описаною в 2.3.3. Проведено виміри Π_e волокон, отриманих при різних значеннях початкової температури розплаву T_{l0} в інтервалі температур вироблення $T_{l0} = 1400 \div 1450^\circ\text{C}$. Досліджувалися волокна із середнім діаметром $\bar{d}_e$ від 7 до 12 мкм, які отримані при різних рівнях розплаву H на фільтрах з двома діаметрами – $d_\phi = 1,8$ мм і $d_\phi = 2,2$ мм для Підгірнянського базальту і на фільтрі з діаметром $d_\phi = 1,8$ мм для Берестовецького базальту. У таблиці 2.9 представлені результати визначення Π_e волокон, отриманих з розплаву Берестовецького базальту для двох температур T_{l0} , 1400°C і 1450°C при високих і низьких значеннях H . Видно, що Π_e волокон сильно залежить від режимних

параметрів T_{l0} , H , а також від d_ϕ . Найбільші значення Π_ϕ у волокон з найменшим d_ϕ , отриманих при максимальній температурі T_{l0} . Для волокон з однаковим d_ϕ , отриманих при одному значенні T_{l0} , величина Π_ϕ тим вище, чим вище рівень H .

В табл. 2.10 представлені результати визначення Π_ϕ волокон, отриманих з розплаву Підгірнянського базальту на фільєрах з $d_\phi = 1,8$ мм для двох температур T_{l0} при високому рівні ($H = 50 \pm 5$ мм). Для даного базальту на фільєрах з діаметром $d_\phi = 1,8$ мм одержати волокна при низьких рівнях H виявилося непросто.

Таблиця 2.9 - Міцність волокон з розплаву Берестовецького базальту, отриманих при різних умовах формування ($d_\phi = 1,8$ мм)

Температура T_{l0} °C	Рівень H , мм	Діаметр волокон d_ϕ , мкм	Міцність Π_ϕ , ГПа
1450	50±5	9	2,20
		12	1,85
		7	2,04
	20-35	9	1,95
		12	1,82
		7	2,07
1400	50±5	9	1,84
		12	1,74
		7	1,69
	20-35	9	1,54
		12	1,40
		7	1,40

Представлені в таблиці 2.10 результати для Підгірнянського базальту вказують на таку ж залежність Π_ϕ від T_{l0} та d_ϕ , що й для Берестовецького базальту.

Порівняння даних таблиць 2.9 й 2.10 показують, що при однакових значеннях T_{l0} і H волокна одного d_ϕ , отримані з фільєри того самого d_ϕ з розплаву Берестовецького базальту мають більш високу міцність, чим волокна отримані з розплаву Підгірнянського базальту.

Таблиця 2.10 - Міцність волокон з розплаву Підгірнянського базальту, отриманих при різних умовах формування ($d_\phi = 1,8$ мм)

Температура T_{l0} , °C	Рівень H , мм	Діаметр волокон d_ϕ , мкм	Міцність Π_ϕ , ГПа
1450	50±5	7	2,02
		9	1,86
		12	1,57
1400	50±5	7	1,87
		9	1,78
		12	1,45

У таблиці 2.11 представлені результати виміру міцності волокон, отриманих з розплаву Підгірнянського базальту на фільтрах з діаметром $d_\phi = 2,2$ мм при тих же значеннях T_{l0} , при високому й низькому рівнях H . При цих умовах одержати волокна з діаметром $d_\phi = 7$ мкм виявилося непросто.

Представлені в таблиці 2.11 дані вказують на те, що відзначені вище закономірності по зростанню Π_ϕ зі зменшенням d_ϕ , збільшенням T_{l0} й рівня H дотримуються й у цьому випадку. Порівняння даних, представлених у табл. 2.10 й 2.11 для волокон, отриманих з розплаву Підгірнянського базальту вказують на певний вплив d_ϕ на величину Π_ϕ . При високих температурах вироблення ($T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$) міцність волокон однакового d_ϕ , що витягують через фільтру з $d_\phi = 2,2$ мм вище, ніж у волокон, що витягували через фільтру з $d_\phi = 1,8$ мм. При низьких температурах ($T_{l0} = 1400^\circ\text{C}$) спостерігається протилежна залежність - Π_ϕ волокон однакового d_ϕ , що отримані через фільтру з $d_\phi = 1,8$ мм вище, ніж в тих, що витягують через фільтру з $d_\phi = 2,2$ мм. Додатково проведені дослідження для обох модельних базальтів залежності Π_ϕ від d_ϕ в інтервалі зміни діаметрів від 12 до 18 мкм при $T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$ і $H = 50$ мм. На рис. 2.12 представлені експериментальні результати по виміру Π_ϕ базальтових волокон, одержаних з розплаву

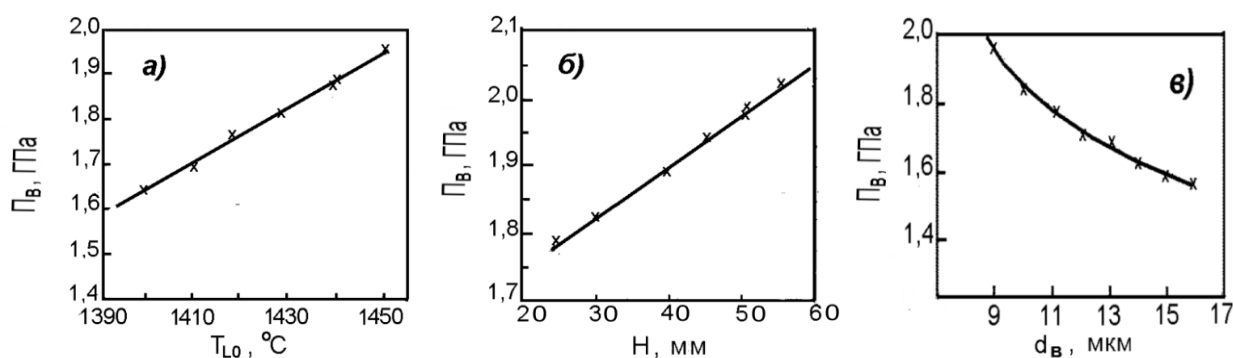
Підгірнянського базальту на фільтрі з $d_{\phi} = 2,2$ мм в залежності від різних параметрів формування. На рис. 2.12-а показано, що Π_{ϵ} зростає за лінійним законом зі збільшенням T_{l0} при заданих значеннях H й d_{ϵ} .

Таблиця 2.11 - Міцність волокон з розплаву Підгірнянського базальту, отриманих при різних умовах формування ($d_{\phi} = 2,2$ мм)

Температура T_{l0} °C	Рівень H , мм	Діаметр волокон d_{ϵ} , мкм	Міцність Π_{ϵ} , ГПа
1450	50±5	9	2,0
		12	1,87
	25-35	9	1,88
		12	1,72
1400	50±5	9	1,54
		12	1,26
	20-35	9	1,32
		12	1,19

На рис. 2.12-б показано, що при постійних значеннях T_{l0} й d_{ϵ} , Π_{ϵ} росте прямо пропорційно з підвищенням H . На рис. 2.12-в видно, що при постійних значеннях параметрів T_{l0} і H , Π_{ϵ} тим вище, чим менше d_{ϵ} .

Для вивчення впливу умов одержання стекел на їх однорідність і міцність отриманих з них волокон були проведені додаткові дослідження для Підгірнянського базальту.



а) $\Pi_{\epsilon} = f(T_{l0})$; $H = 50$ мм; $d_{\epsilon} = 9$ мкм; б) $\Pi_{\epsilon} = f(H)$; $T_0 = 1450$ °C; $d_{\epsilon} = 9$ мкм; в) $\Pi_{\epsilon} = f(d_{\epsilon})$; $T_0 = 1450$ °C; $H = 50$ мм.

Рис. 2.12 - Залежність міцності волокна Π_{ϵ} з розплаву Підгірнянського базальту ($d_{\phi} = 2,2$ мм) від параметрів формування

Режими одержання стекол були розширенні від стандартних за рахунок збільшення часу витримки розплаву або температури гомогенізації. Результати цих досліджень представлені в таблиці 2.12.

Таблиця 2.12 – Залежність міцності волокон діаметром $d_g=9$ мкм, від умов одержання стекол з Підгірнянського базальту при формуванні на фільерах з діаметром $d_\phi=2,2$ мм і при рівні $H=50\pm 5$ мм.

Температура гомогенізації розплаву T_l °C	Час гомогенізації розплаву	Температура вироблення волокон T_{l0} °C	Міцність P_g , ГПа
1450	5	1450	2,0
	14	1450	2,15
		1400	1,92
	23	1450	2,14
		1400	1,88
	10	1450 *	2,25
1500	2	1450	1,95

* - охолодження фільери водяним холодильником.

Як видно з таблиці 2.12, підвищення часу витримки розплаву до 14 годин при температурі 1450 °C підвищило гомогенізацію розплаву, що дозволило отримати волокна з діаметром $d_g=9$ мкм з підвищеною міцністю $P_g=2,15$ ГПа, в порівнянні з волокнами з тим же діаметром, отриманими зі стекол зі стандартним часом витримки і при тих же умовах формування ($P_g=2$ ГПа). Подальше підвищення часу витримки розплаву до 23 годин показала, що міцність отриманих волокон того ж діаметру при тих же умовах формування вже не збільшується. Підвищення температури гомогенізації розплаву до 1500°C (час витримки 2 години) показало, що навіть при зменшенні часу гомогенізації, це дозволило отримати однорідні стекла. Були отримані з цього скла волокна діаметром $d_g=9$ мкм при тих же умовах формування з високими показниками міцності ($P_g=1,95$ ГПа). Найбільший показник міцності зафіксовано у волокон, отриманих з розплавів, які витримували 10 годин. При формуванні волокон було застосовано примусове охолодження

підфільєрної зони за допомогою водяного холодильника, через який проходило волокно.

Для більш детального вивчення впливу параметрів і умов формування, властивостей модельних розплавів та інших факторів на P_g проведені додаткові комплексні дослідження, які будуть описані в наступних розділах.

2.6.3. Термообробка волокон.

Для проведення досліджень впливу теплової обробки на мікропористу структуру волокон і їх міцність, в лабораторних умовах при $T_{l0} = 1450$ °С напрацьовані дослідні партії неперервних волокон діаметром 9-12 мкм. Термообробку цих волокон з розплавів модельних базальтів проводили на повітрі. Вихідні волокна піддавали тепловій обробці у муфельній пічці по 15 хвилин при кожній температурі в інтервалі температур 200-700 °С.

Результати цих досліджень представлені в таблиці 2.13. Для волокон з обох базальтів при термообробці до 400 °С міцність знижується незначно, до 82 % від початкової для Берестовецького базальту і до 74%, відповідно, для Підгірнянського базальту.

Таблиця 2.13 - Залежність міцності неперервних волокон з модельних 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

Починаючи з 500 °С має місце різке зменшення міцності волокон Берестовецького базальту, спочатку удвічі (47% від початкової), а вже при 600 °С їх

міцність складає всього 22 % від початкової. Нарастання зниження міцності волокон Підгірнянського базальту при збільшенні температури їх обробки не таке стрімке. При 500 °C вона складає 68% від початкової, а при 600°C 57% від початкової. Термообробка цих волокон при 700 °C знижує їх міцність до значень 34% від початкової.

2.6.4 Дослідження капілярно - пористої структури волокон

Капілярно - пориста структура волокон Підгірнянського базальту визначалася за методикою, описаною в 2.3.4. Досліджувані волокна, які отримані з стекол базальту Підгірнянського родовища при температурах вироблення $T_{l0}=1450$ °C і $T_{l0}=1400$ °C. Середній діаметр зразків волокон становив $d_g = 10 \pm 2$ мкм.

На досліджених зразках волокон, були одержані ізотерми сорбції і розраховані диференційні розподілення сорбованих об'ємів по значенням ефективних розмірів (діаметрів) по теорії ВЈН (десорбційна гілка). З диференційних кривих розподілення витікає, що структура досліджених зразків не є суцільною, монолітною. Для полегшення аналізу структурних кривих об'єми несуцільностей розподіляються по діаметрах умовно в трьох областях: 1 - до 10 нм, 2 - від 20 до 100 нм, 3 - від 100 нм і більше.

Наявність несуцільностей у 2 області може свідчити про відхилення структури від однорідної і носить періодичний характер [262]. Несуцільності у 3 області обумовлені замкнутими включеннями газів та пари. При діаметрі волокон приблизно 10 мкм, мікрогетерогенні газові включення мають діаметри від 0,5 до 2 мкм. Газові включення не можна вважати структурними, вони є супутніми технології будь-яких волокон, одержаних з розплавів [261-262].

Нижче наведені рис. 2.13-2.16, які містять структурні криві диференційного розподілення пор по розмірах для досліджених зразків волокон. Поданий вигляд рисунків зконцентрований, головним чином, на наноструктурі об'єктів (1 і 2 області). З аналізу структурних кривих витікає, що в зразках еркльозів базальтових

волокон, які не мають замкнених включень газу, об'єми несущільностей розвинені, переважно, у 1 області - інтервалі діаметрів до 10 нм (нанотонкій структурі), що відносить їх до мезопор.

На рис. 2.13 та рис. 2.14 показано структурні криві диференційного розподілення пор по розмірах вихідних волокон отриманих, відповідно, при T_{l0} , 1450 °C і 1400 °C. Як видно з рис. 2.13 в інтервалі діаметрів пор 2-5 нм на структурних кривих спостерігаються три піки з максимумами об'ємів пор від 0,0025 до 0,0045 см³/г. На рис. 2.14 видно, що два піки спостерігаються в інтервалі діаметрів пор 4-6 нм, з максимумами об'ємів пор близько 0,08 і 0,055 см³/г.

На рис. 2.15 та рис. 2.16 представлені структурні криві диференційного розподілення пор по розмірах для волокон отриманих, при температурах вироблення 1450 °C і термооброблених, відповідно, при 200 °C і 700 °C.

Як видно з рис. 2.15 в інтервалі діаметрів пор 2-10 нм на структурних кривих спостерігаються п'ять піків з максимумами об'ємів пор від 0,015 до 0,035 см³/г. На рис. 2.16 видно, що в інтервалі діаметрів пор 3-5 нм на структурних кривих спостерігаються два піки, перший з максимумом об'ємів пор менше 0,01 см³/г, а другий - близько 0,07 см³/г. Розрахунки об'єма та поверхні пор наведені в таблиці 2.14. Аналіз даних, представлених на рис. 2.13, 2.14 та в табл. 2.14 показує, що при зменшенні T_{l0} з 1450 °C до 1400 °C спостерігається збільшення сумарного об'єма пор більше ніж в 4 рази, а десорбційних об'ємів мезопор більш ніж в 2,5 рази і в 2 рази збільшується поверхня мезопор.

При цьому також спостерігається значне збільшення максимумів об'ємів пор при певних діаметрах в нанотонкій структурній області.

Як видно з табл. 2.14 при термообробці волокон до 200 °C сумарний об'єм пор, в порівнянні з вихідними зразками, збільшується більш ніж в 3 рази (десорбційний об'єм мезопор в 2 рази, а їх поверхня в 1,5 рази).

При цьому, як показано на рис. 2.15, також спостерігається суттєве збільшення максимумів об'єма пор при певних діаметрах в області до 10 нм в порівнянні з вихідними зразками (рис. 2.13).

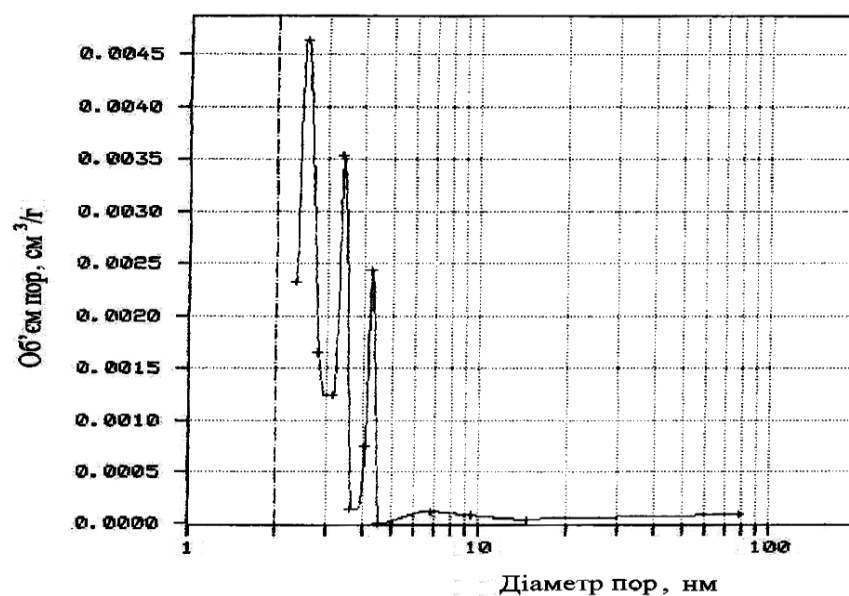


Рис. 2.13 – Диференційне розподілення пор по розмірах в волокнах, які отримані при температурі вироблення $T_{l0} = 1450\text{ °C}$

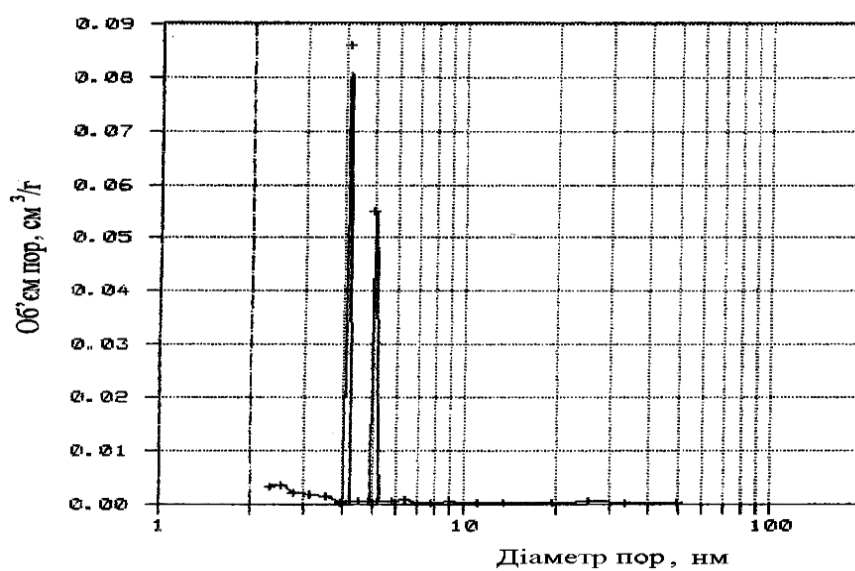


Рис. 2.14 – Диференційне розподілення пор по розмірах в волокнах, які отримані при температурі вироблення $T_{l0} = 1400\text{ °C}$.

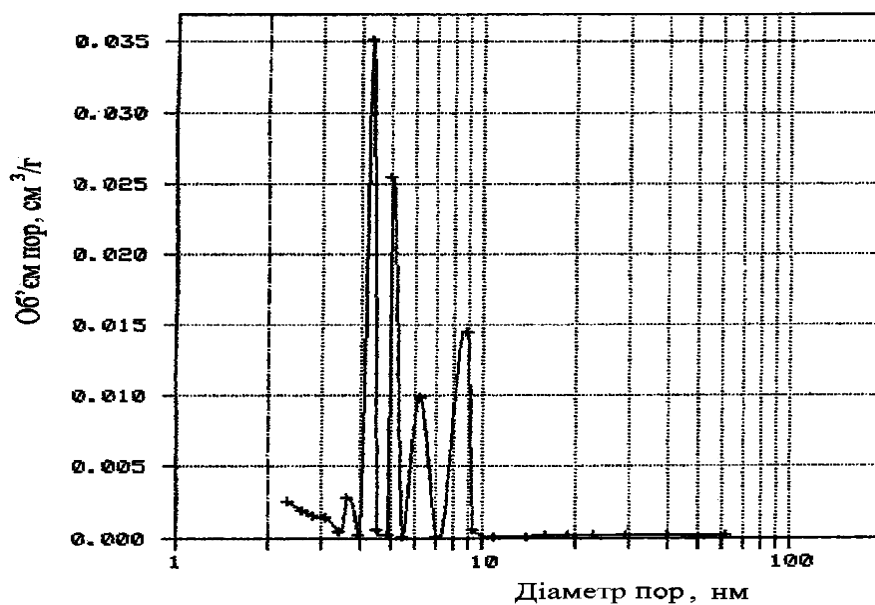


Рис. 2.15 – Диференційне розподілення пор по розмірах в волокнах, які отримані при $T_{l0} = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ і термооброблених при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

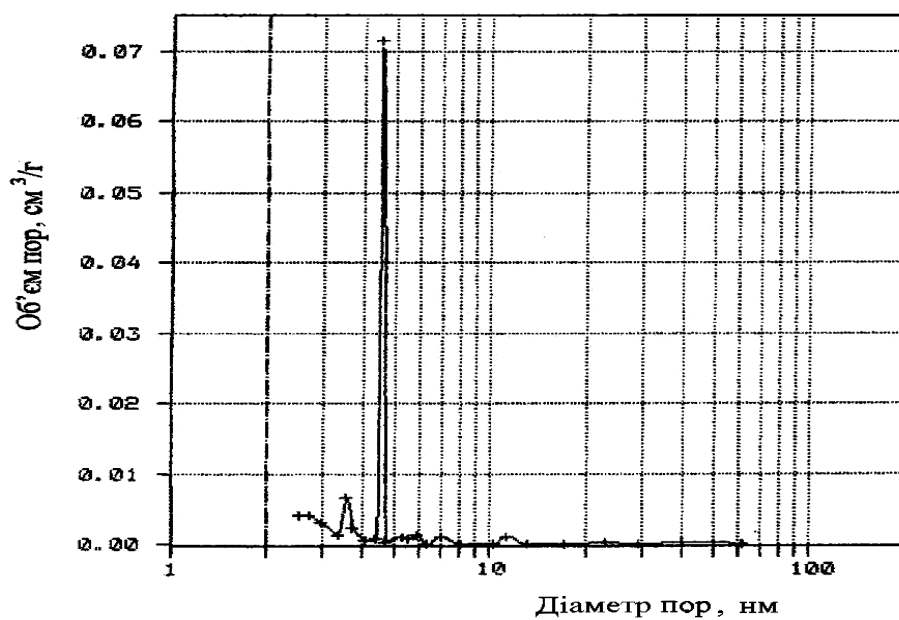


Рис. 2.16 – Диференційне розподілення пор по розмірах в волокнах, які отримані при $T_{l0} = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ і термооброблених при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблиця 2.14 - Результати дослідження пористої структури волокон.

Температура вироблення T_{l0} , обробки	Сумарний питомий об'єм пор	Поруватість волокон	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 $^\circ\text{C}$	25,1	69,03	4,68	0,308
Волокно ($T_{l0} = 1450\text{ }^\circ\text{C}$), термооброблене при 700 $^\circ\text{C}$	35,1	98,17	8,71	0,691

При підвищенні температури обробки волокон до 700 $^\circ\text{C}$ спостерігається збільшення сумарного об'єму пор, в порівнянні з вихідними зразками, майже в 4,5 рази, десорбційного об'єма мезопор - в 3,7 рази, а їх поверхні в 3,3 рази, що відображено в табл. 2.14. Як видно з рис. 2.13, 2.14 збільшення максимумів об'ємів пор при певних діаметрах в області нанотонкої структури, при цьому, також різко зростає.

Поруватість матеріалу визначається як відношення об'єму пор у матеріалі до всього об'єму матеріалу, або відношення питомого об'єму пор до питомого об'єму матеріалу. Питомий об'єм матеріалу є величиною, яка є зворотною до густини матеріалу. Тоді пористість матеріалу можна визначити множенням питомого об'єму пор в матеріалі на його густину.

Для розрахунку пористості досліджуваних волокон помножимо експериментальні значення сумарного питомого об'єму пор у волокні V_Σ , що приведені в табл. 2.14 на густину волокна з табл. 2.8. Результати пористості волокон приведені в табл. 2.14. Величина пористості волокон, як сумарного питомого об'єму пор значно збільшується при зменшенні температури вироблення волокон T_{l0} з 1450 $^\circ\text{C}$ до 1400 $^\circ\text{C}$. Пористість волокон після термообробки також збільшується.

Для волокон оброблених при температурі 200 °С цей показник зростає з $21,38 \cdot 10^{-4}$ до $69,03 \cdot 10^{-4}$, а при термообробці при температурі 700 °С з $21,38 \cdot 10^{-4}$ до $98,17 \cdot 10^{-4}$.

За допомогою абсорбційно-структурного методу показано, що базальтові неперервні волокна, одержані в лабораторних умовах, мають пори, причому їх величина залежить від температури вироблення і умов формування волокон. Термообробка вихідних волокон приводить до збільшення їх загальної пористості, розмірів і об'ємів пор, що впливає на суттєве зниження міцності волокон в порівнянні з вихідними зразками [263].

2.6.5 Структура поверхні волокон

Проведені дослідження мікроструктури поверхні волокон базальтових неперервних волокон, які вироблені з модельних базальтів, в залежності від параметрів їх формування. Розглянемо структуру поверхні волокон однакового діаметру $d_g = 9 \pm 1$ мкм, що вироблені з Підгірнянського базальту на фільтрі з $d_\phi = 2,2$ мм. На рис. 2.17 представлені мікроструктури поверхні волокон з Підгірнянського базальту при $T_{l0} = 1450$ °С і значеннях рівня розплаву $H = 50 \pm 5$ мм в прямому і відбитому світлі.

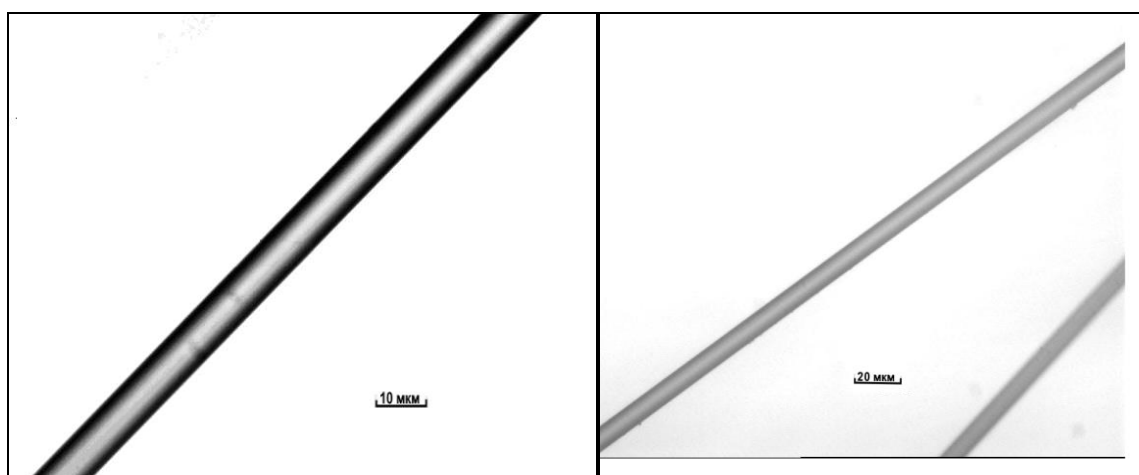


Рис. 2.17 – Структура поверхні волокон з Підгірнянського базальту при $T_{l0} = 1450$ °С і $H = 50 \pm 5$ мм.

Поверхня волокон в цілому рівна, але спостерігаються незначні поверхневі несутцільності, пов'язані з процесом витягування (рис. 2.17).

На рис. 2.18 показана мікроструктура поверхні волокон з Підгірнянського базальту ($T_{l0}=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$; $H = 25\text{ мм}$). На відносно гладкій поверхні волокон видно декілька дефектів круглої та овальної форми. По даним табл. 2.11 значення міцності волокон, представлених на рис. 2.17 трохи вища, чим у волокон, представлених на рис. 2.18, що пояснюється наявністю в них більшої кількості видимих дефектів.

На рис. 2.19 представлена структура поверхні волокон при $T_{l0} = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ і високих значеннях рівня розплаву $H = 50\pm 5\text{ мм}$. В цих волокнах спостерігається більш виразна дефектна структура поверхні.

На рис. 2.20 представлені волокна, вироблені при тій же T_{l0} , але при мінімальних рівнях H . На поверхні волокон спостерігається велика кількість дефектів різного типу.

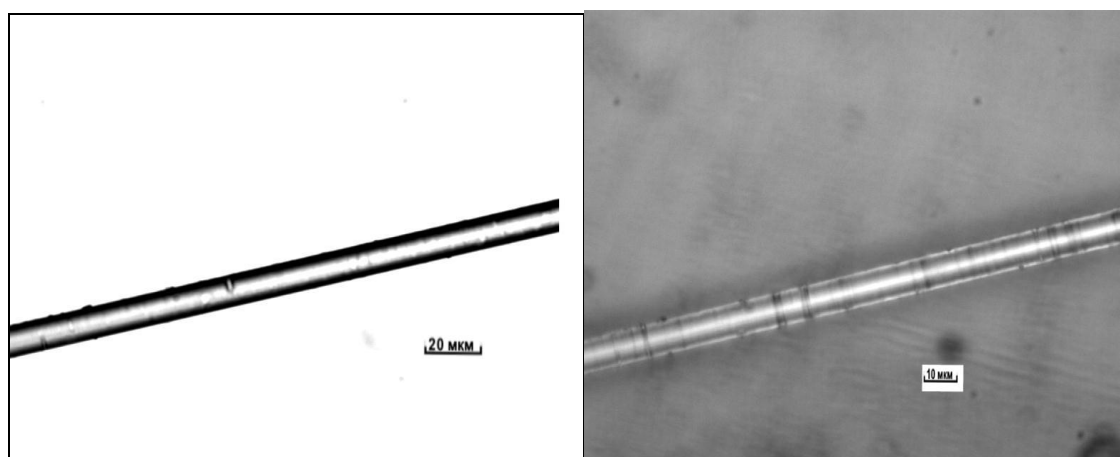


Рис. 2.18 - Структура поверхні волокон з Підгірнянського базальту при $T_{l0}=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ і значеннях рівня розплаву $H = 20\text{-}30\text{ мм}$

Розглянемо структуру поверхні волокон однакового діаметру $d_{\phi}=9\pm 1\text{ мкм}$, що вироблені з Берестовецького базальту на фільтрі $d_{\phi}=1,8\text{ мм}$.

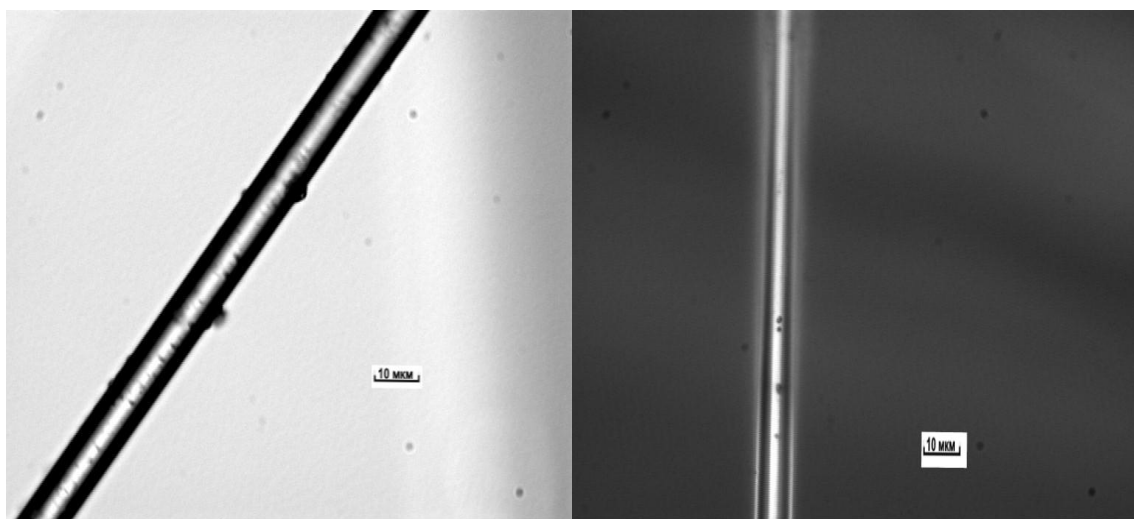


Рис. 2.19 – Структура поверхні волокон з розплаву Підгірнянського базальту при $T_{l0}=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $H=50\pm5\text{ мм}$

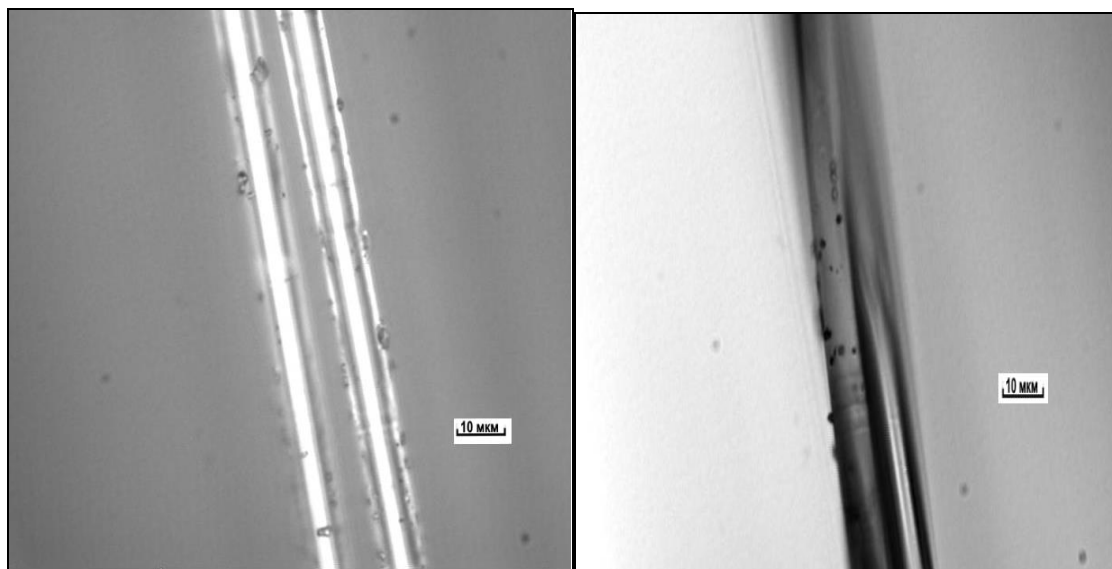


Рис. 2.20 – Структура поверхні волокон з Підгірнянського базальту при $T_{l0}=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $H=20\text{-}30\text{ мм}$

На рис. 2.21 представлені волокна, що отримані при $T_{l0}=1450$ °С і рівні $H=50\pm 5$ мм при високій швидкості витягування v_g . Поверхня цих волокон гладка, видимих дефектів не спостерігається.

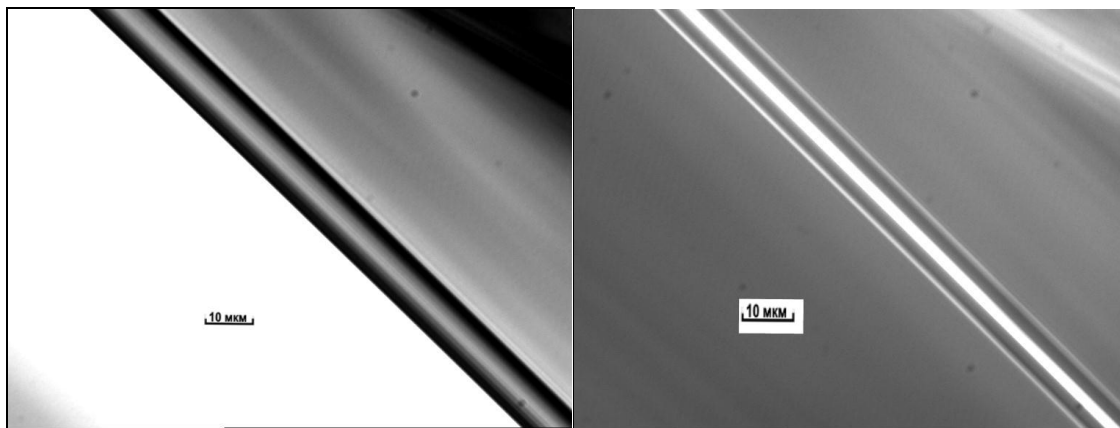


Рис. 2.21 - Структура поверхні волокон з Берестовецького базальту при $T_{l0}=1450$ °С і високих H

На рис. 2.22 показана мікроструктура поверхні волокон при $T_{l0}=1450$ °С і значеннях $H=20-30$ мм. На відносно гладкій поверхні волокон спостерігається невелика кількість дефектів.

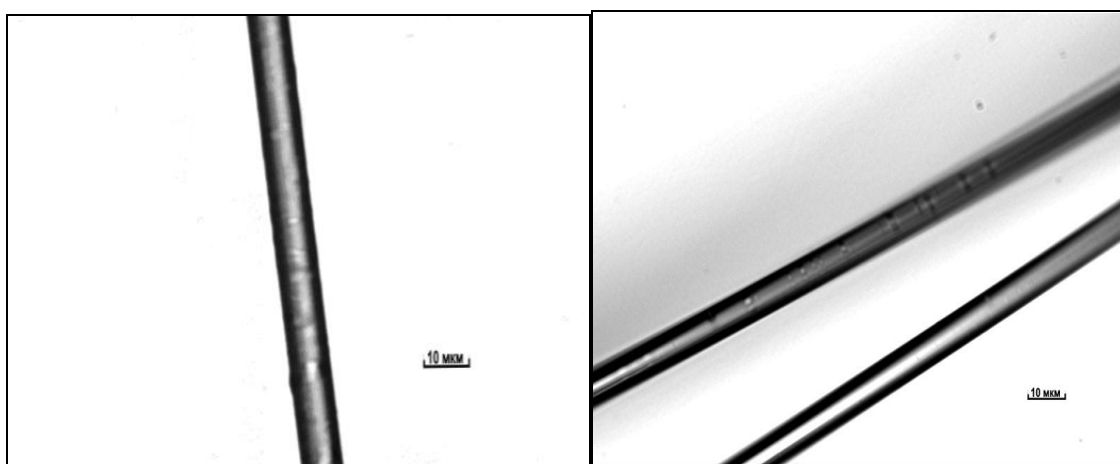


Рис. 2.22 - Структура поверхні волокон з Берестовецького базальту при $T_{l0}=1450$ °С і низьких H

На рис. 2.23 представлена мікроструктура поверхні волокон при $T_{l0}=1400^{\circ}\text{C}$ і $H = 50$ мм. Кількість та розмір дефектів в цих волокнах значно збільшується в порівнянні з волокнами, які вироблені при $T_{l0}=1450^{\circ}\text{C}$.

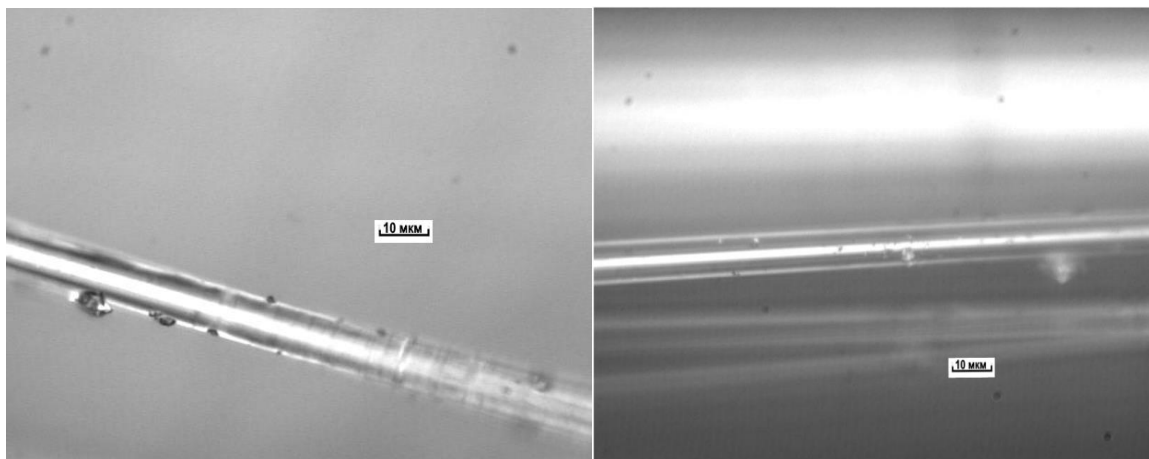


Рис. 2.23 - Структура поверхні волокон з Берестовецького базальту при $T_{l0} = 1400^{\circ}\text{C}$ і високих H .

Найбільша кількість різних дефектів спостерігається на поверхні волокон, які вироблені при $T_{l0}=1400^{\circ}\text{C}$ і низьких рівнях розплаву H (рис. 2.24).

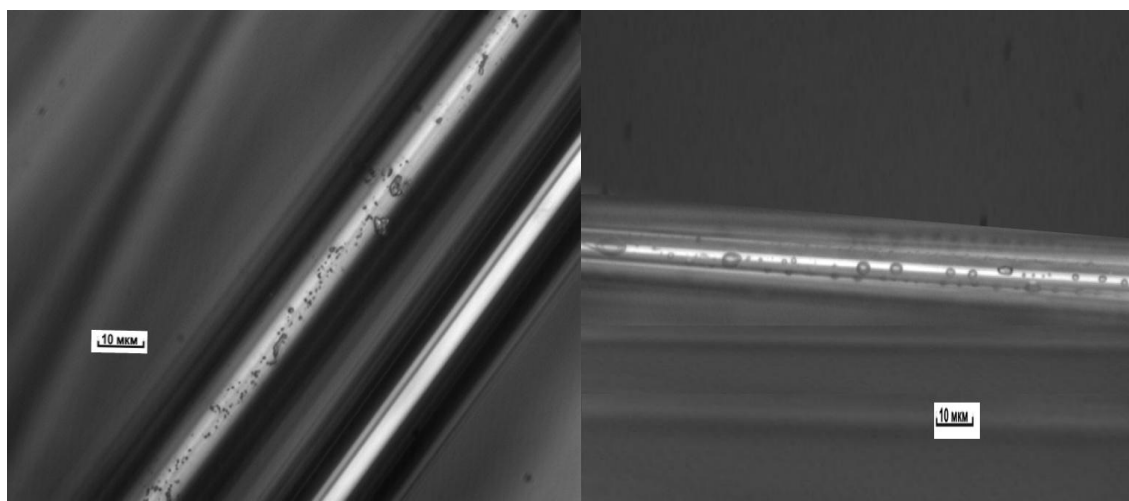


Рис.2.24 - Структура поверхні волокон з Берестовецького базальту при $T_{l0}=1400^{\circ}\text{C}$ і низьких H .

Аналіз мікроструктури поверхні тонких неперервних волокон, отриманих з модельних базальтів при різних умовах формування, показав наявність в окремих зразках кристалічної фази, а також дефектів структури у вигляді тріщин та циліндричних пустот (пор). При цьому концентрація і величина дефектів залежить від параметрів формування волокон. При високих значеннях температури вироблення T_{l0} , рівня розплаву в живильнику H і швидкості витягування волокон v_e поверхня волокон гладка, видимих дефектів не спостерігається. Міцність таких волокон найбільша. В волокнах, що одержувалися при низьких значеннях T_{l0} і H і відносно малих v_e спостерігається найбільша нерівність поверхні і значна дефектність, а показники їх міцності мінімальні для даного діаметру волокон.

Така ж закономірність залежності дефектності структури волокон від умов формування спостерігається і для волокон діаметром $d_e = 12$ мкм.

2.7 Висновки по розділу 2

1. Наведено характеристики модельних базальтових стекол: хімічний склад, модулі кислотності й в'язкості, умови одержання з них розплавів.

2. Описано методики проведення лабораторних досліджень фізико-хімічних властивостей розплавів, а також структурно-механічних характеристик неперервних силікатних волокон.

3. Досліджені температурні залежності в'язкості, поверхневого натягу, густини і змочувальної здатності, а також визначені температури верхньої границі кристалізації розплавів модельних базальтів.

4. Представлено аналітичні залежності поверхневого натягу й в'язкості модельних розплавів від температури, що відображають експериментальні дані.

5. Показано, що модуль Юнга волокон з розплавів стекол модельних базальтів залежить від їх складу і слабо залежить від діаметра волокон, але практично не залежить від умов їхнього формування.

6. На основі проведення експериментальних досліджень встановлена залежність міцності волокон з модельних базальтів від умов одержання стекол, параметрів формування, діаметрів волокна, умов термообробки волокон.

7. Дослідження капілярно-пористої структури базальтових волокон показали, що структура досліджених зразків не є суцільною. Об'єми і поверхня несуцільностей розвинуті в області мезопор, серед яких переважають пори діаметром до 10 нм. Об'єм і поверхня пор волокон значно зростає при зниженні температури вироблення і збільшенні температури термообробки. В волокнах присутні і неструктурні газові включення діаметром 0,5-2 мкм.

8. Встановлено, що величина і кількість дефектів на поверхні волокон, в тому числі і кристалічного типу, залежить від умов одержання волокон. Найбільш гладка і однорідна поверхня спостерігається в волокнах, отриманих при високих значеннях температури вироблення та рівнях розплаву в живильнику.

РОЗДІЛ 3

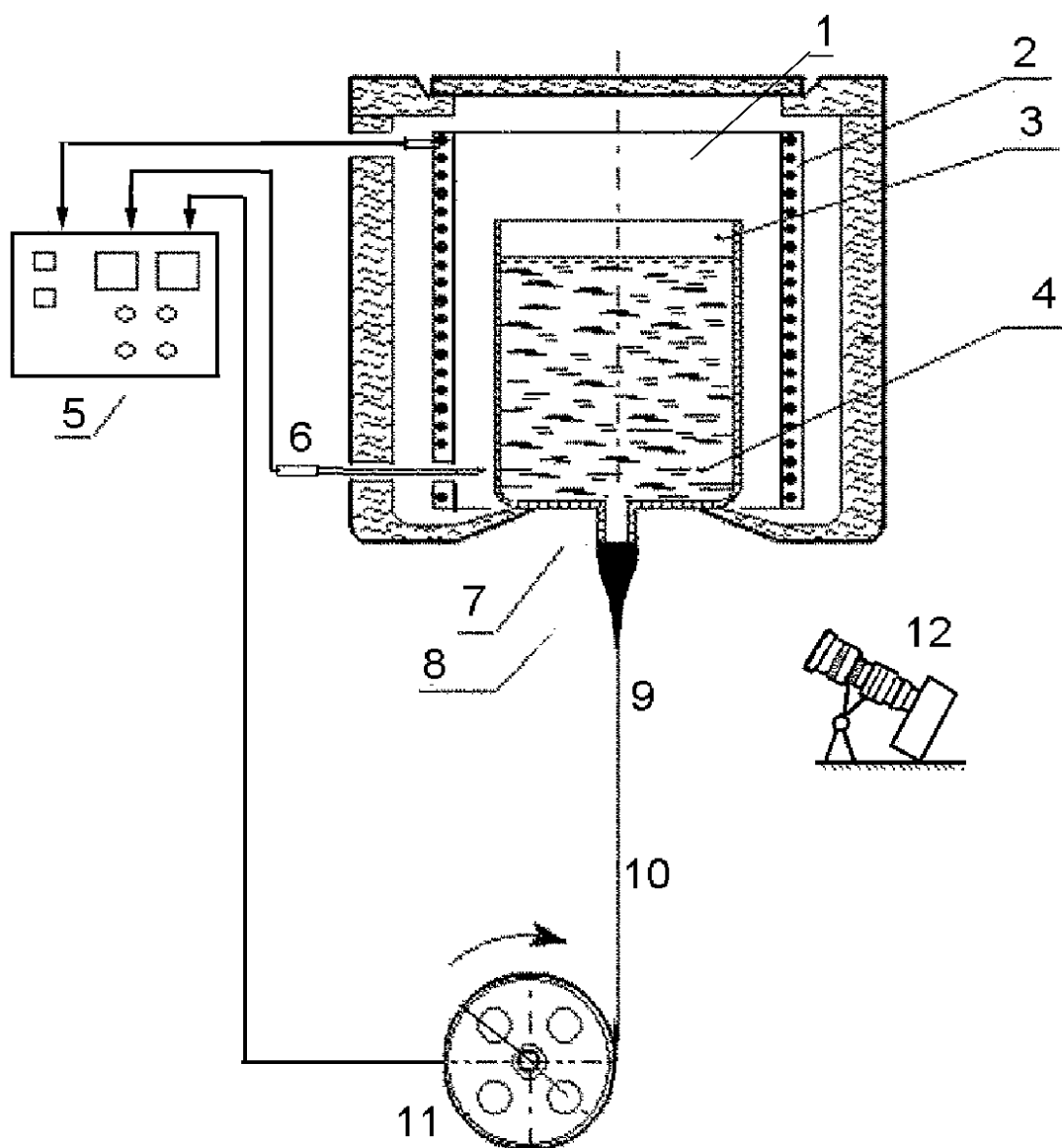
ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ НЕПЕРЕРВНИХ ВОЛОКОН З БАЗАЛЬТОВИХ РОЗПЛАВІВ

При формуванні волокон з базальтових розплавів варто брати до уваги їхню підвищену схильність до кристалізації, високу змочувальну здатність, а також значну залежність в'язкості від температури, що в сукупності істотно звужує температурний інтервал вироблення якісних базальтових волокон у порівнянні з скляними. Визначення оптимальних температурних режимів формування волокон з розплавів є одним з основних елементів керування технологічним процесом виробництва силікатних волокон з високими показниками міцності.

3.1 Експериментальне дослідження процесу формування неперервних силікатних волокон

3.1.1 Лабораторний стенд формування неперервних силікатних волокон

Експериментальне дослідження процесів формування силікатних волокон з розплавів і визначення величини витрати розплаву через фільтеру проводилися на однофільтрному лабораторному стенді, блок-схема стенда якого показана на рис. 3.1. У плавильній печі 1, що обігрівається електричною спіраллю 2, розміщено однофільтрний живильник - тигель 3, у якому знаходиться розплав силікату 4. Температура розплаву в печі підтримується з точністю $\pm 1^{\circ}\text{C}$ регулятором температури, яких входить до складу блока керування 5, і термopарою 6, яка розміщена поблизу тигля 3. На днищі тигля 3 розміщується фільтер 7. Під дією гідростатичного тиску розплав витікає з тигля 3 через фільтеру 7 і утворює на її виході луковицю 8, з якої під дією сили натягу з боку бобіни 11 витягується струмінь скломаси 9, котрий при охолодженні перетворюється у тверде волокно 10.



- 1 - плавильна електропіч; 2 - електрична спіраль; 3 - тигель;
 4 - розплав; 5 - блок управління; 6 - термопари типу ТПР;
 7 - фільтр; 8 - луковниця; 9 - струмінь скломаси; 10 - тверде волокно;
 11 - намотувальний пристрій з бобіною; 12 - фотокамера.

Рис. 3.1 - Лабораторний стенд для дослідження формування неперервного волокна з силікатних розплавів.

Волокно намотується на бобіну 11 з лінійною швидкістю витягування v_e , яка визначається діаметром бобіни і кутовою швидкістю її обертання, яку можна змінювати в інтервалі від 100 до 6000 об/хв і стабілізувати з точністю 1 об/хв на пульті керування 5. Для одержання фотографій луковиці розплаву поблизу зони формування встановлено фотоапарат 12.

Розглядаються основні режимні параметри, що забезпечують на цьому стенді стабільне формування безперервного волокна: температура T_{l0} і рівень розплаву в тиглі H ; діаметр фільтри d_ϕ , лінійна швидкість витягування волокна v_e (кутова швидкість обертання бобіни). При заданих режимних параметрах оцінюється температурний інтервал вироблення волокон ΔT_{l0} з діаметром волокна d_e , вимірюється масова витрата розплаву G_m при отриманні волокон. Вивчення впливу кожного з режимних параметрів на механізм волокноутворення проводилося по методу багатofакторного аналізу шляхом зміни одного з параметрів формування при стабілізації заданих значень інших параметрів. На лабораторному стенді одержували лабораторні зразки волокон заданого діаметру для подальших досліджень.

3.1.2. Методики проведення досліджень на лабораторному стенді.

Для проведення досліджень на стенді готується навіска здрібненого базальтового скла (еркльозу) з масою, розрахованою для одержання заданого початкового рівня розплаву в тиглі (60-65 мм) з точністю 1 мм. Здрібнений еркльоз насипають у тигель 3, що розміщений на керамічній підставці. Зверху піч закривається керамічною кришкою з метою термоізоляції. Тигель із еркльозом нагрівають зі швидкістю $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ до температури близько 1300°C , яка визначає завершення плавлення скла. При подальшому нагріванні можливе крапельне не примусове витікання розплаву під дією гідростатичного тиску у тиглі, що призводить до значної витрати розплаву. В цьому випадку, за допомогою скляної палички, із краплі розплаву, яка утворилася на кінці фільтри, витягують нитку

скломаси і намотують її на бобіну. На пульті керування 5 вмикають двигун і регулятором виставляють потрібну швидкість обертання бобіни. Подальший нагрів розплаву до температури 1450 °С проводять при витягуванні волокна. Цей процес технологічного формування, очевидно, не є стабільний і може призводити до швидкої обривності волокна. При досягненні температури розплаву 1450 °С її підтримують на протязі 30 хвилин для повної стабілізації процесу формування. Після цього можливо проводити дослідження процесів волокноутворення, в першу чергу визначення температурного інтервалу вироблення волокон і величини витрат розплаву.

3.1.2.1 Визначення температурного інтервалу вироблення неперервних волокон з розплавів модельних базальтів

Температурний інтервал вироблення безперервних волокон ΔT_{l0} визначався за методикою, представленою в [59]. Дослідження ΔT_{l0} з розплавів модельних базальтів проводилося на фільтрі з діаметром $d_{\phi} = 1,8$ мм при лінійній швидкості витягування $v_{\phi} = 26,3$ м/с. Діаметр волокна d_{ϕ} визначався за методикою, описаною в 2.3.1. Температурні інтервали вироблення волокон й їхніх діаметрів наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Температурний інтервал вироблення, діаметри волокон і здатність до волокноутворення розплавів модельних базальтів. ($v_{\phi} = 26,3$ м/с, $d_{\phi} = 1,8$ мм).

Тип скла, назва базальту	Температурний інтервал вироблення, $\Delta T_{l0}, ^\circ\text{C}$	Діаметр волокна d_{ϕ} , мкм	Здатність до волокноутвор. μ_l / σ , Па·с·м/Н
Підгірнянський	1390-1450	7,0-10,0	42-105
Берестовецький	1400-1450	6,0-12,0	10-20
Скло Е	1150-1280	6,0 -12,0	300-400

В таблиці 3.1 представлено значення параметру μ_l/σ , розраховані на основі значень μ_l і σ , які містяться у таблицях 2.3 і 2.4 розділу 2. Для порівняння, в таблиці також наведено значення μ_l/σ для скла Е.

Малий інтервал вироблення базальтових волокон ($\Delta T_{l0} = 50-60$ °С), у порівнянні зі склом Е ($\Delta T_{l0} = 130$ °С), пояснюється більш високими значеннями $T_{\text{вгк}}$ та порівняно низькою здатністю до волокноутворення μ_l/σ у базальтів. Найменші значення μ_l/σ та найбільше $T_{\text{вгк}}$ в розплавах Берестовецького базальту, що обумовлює більш вузький інтервал вироблення волокон з розплаву Берестовецького базальту у порівнянні з розплавом Підгірнянського базальту. Із-за малого значення μ_l/σ при верхній температурі інтервалу вироблення ($T_{l0} = 1450$ °С) формування волокон з розплаву Берестовецького базальту при цій температурі менш стабільне, ніж з розплаву Підгірнянського базальту.

3.1.2.2 Методика визначення витрати розплавів при формуванні неперервних силікатних волокон

Визначення значень G_m при рівні H полягає в вимірюванні маси волокна Δm_l , виробленого за період часу Δt шляхом зважування на високоточних вагах. Значення G_m розраховуються за виразом $G_m = \Delta m_l / \Delta t$. При цьому необхідно знати значення рівня в тиглі H . Значення рівня H безпосередньо в експерименті не визначається. Початковий рівень розплаву в тиглі H_0 розраховується за масою еркульозу m_l , що засипають в тигль. Після розплавлення еркульозу розплав займає відповідний об'єм тигля $V = H_0 \pi R_y^2 = m_l / \rho_l$, де R_y - радіус циліндричного тигля, ρ_l - густина розплаву. Тоді рівень розплаву в тиглі знаходиться за виразом $H = m_l / \pi R_y^2 \rho_l$. При витягуванні волокна за час Δt початковий рівень розплаву H знижується на величину $\Delta H = \Delta m_l / \pi R_y^2 \rho_l$, пропорційно зниженню маси розплаву

в тиглі Δm_l . Зниження маси Δm_l дорівнює масі волокна Δm_e , що витягнулося з фільтри за час $\Delta \tau$. Тоді значення рівня H , яке відповідає значенню $G_m = \Delta m_e / \Delta \tau$ визначається по виразу $H = H_0 - \Delta H$. Наступне значення G_m і H визначаються аналогічно.

Другий метод визначення витрати G_m полягає у вимірі діаметра волокна d_e , що намотується на бобіну при сталій лінійній швидкості v_e . У цьому випадку витрата визначається за формулою $G_m = \pi d_e^2 \rho_e v_e / 4$, де ρ_e - густина волокна. Цей метод використовувався для контролю даних, отриманих першим методом.

3.1.3 Вплив діаметра фільтри на умови формування неперервних волокон з розплавів модельних базальтів

Для визначення впливу діаметра фільтри на умови стабільного вироблення волокон з розплавів модельних базальтів проведені додаткові дослідження, аналогічні тим, що представлені в 3.1.2.1. Використовувалися тиглі з фільтрами різного діаметра d_ϕ . Встановлено, що використання фільтр з $d_\phi < 1,8$ мм для одержання волокон з розплавів модельних базальтів недоцільно з тієї причини, що для розплавів з високими $T_{\text{вгк}}$ застосування більш вузьких фільтр може призвести до кристалізації скла вже в самій фільтрі або відразу на виході з неї, що виключає можливість одержання якісного волокна. Для високов'язких розплавів, до яких відноситься розплав Підгірнянського базальту, застосування фільтр малого діаметра сприяє звуженню інтервалу вироблення ΔT_{l0} , а іноді одержання волокна стає неможливим через протидію сил в'язкого тертя на стінці вузької фільтри [59; 72-74].

Деякі автори [1; 52] зазначають, що для високов'язких розплавів стекл збільшення d_ϕ сприяє розширенню інтервалу вироблення ΔT_{l0} . Для перевірки цього твердження проведено дослідження з оцінки величини ΔT_{l0} для розплавів обох базальтів на фільтрах з діаметрами $d_\phi \geq 1,8$ мм. Для Берестовецького базальту

стабільне вироблення безперервного волокна на фільєрах з $d_{\phi} > 1,8$ мм виявилось неможливим, що можна пояснити низькими значеннями μ_l/σ . Для Підгірнянського базальту, навпаки, застосування фільєр з $d_{\phi} = 2,2$ мм дозволило розширити інтервал вироблення з 60 до 80 °С за рахунок зниження нижньої границі ΔT_{l0} до 1370 °С. Але подальше збільшення d_{ϕ} призводило до нестабільного режиму вироблення волокон, особливо малих діаметрів.

На основі проведеного дослідження встановлено, що для малов'язких розплавів Берестовецького базальту для забезпечення стабільного витягування безперервного волокна слід застосовувати фільєри з діаметром $d_{\phi} = 1,8$ мм, тоді як для стабільного вироблення волокон з високов'язких розплавів Підгірнянського базальту можна використовувати фільєри з внутрішніми діаметрами в діапазоні від $d_{\phi} = 1,8$ мм до $d_{\phi} = 2,2$ мм. В подальших експериментальних дослідженнях процесів формування волокон, вибір діаметра фільєр для кожного з базальтів проводився з урахуванням цих результатів.

Для отримання волокон заданого діаметру з конкретного типу базальту необхідно підбирати оптимальні параметри процесу, зокрема діаметр фільєри і з урахуванням реологічних та інших характеристик розплавів цього базальту. При цьому, можливе і змінення швидкості витягування волокна V_v .

3.2 Визначення гідродинамічних параметрів течії силікатних розплавів через фільєру живильника в процесі формування волокон

Важливе значення для дослідників і фахівців, які працюють в області виробництва силікатних волокон, має можливість апріорі оцінювати витрати розплаву через фільєру для конкретних стекол при заданих технологічних режимах і прогнозувати в умовах виробництва продуктивність установки. Для цього треба запропонувати обґрунтовану формулу для розрахунку витрати базальтових та інших

силікатних розплавів через фільтру при заданих умовах формування. Важливо також визначити залежність витрати скломаси від швидкості витягування волокна.

Для вирішення цієї задачі необхідно провести багатофакторні експериментальні 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 неперервних волокон.

В цьому підрозділі будуть проведені дослідження для пошуку шляхів вирішення цих проблем, які представляють науковий і практичний інтерес.

3.2.1 Експериментальне дослідження витрати розплавів досліджуваних базальтів через фільтру

На лабораторному стенді, по методиці, що приведена в 3.1.2.2 проведено визначення експериментальних значень витрати G_m через фільтру в процесі витягування безперервного волокна з розплавів модельних базальтів в широкому інтервалі зміни режимних параметрів.

Визначення витрат проводилося в інтервалах ΔT_{l0} наведених в таблиці 3.1 і підрозділі 3.1.3 на фільтрах з довжиною $L_\phi = 3$ мм. Для Підгірнянського базальту застосовувалися фільтри з діаметрами $d_\phi = 1,8$ мм й $d_\phi = 2,2$ мм, а для Берестовецького - фільтри з $d_\phi = 1,8$ мм. Значення v_ϕ задавалося в інтервалі від 1 до 50 м/с, а H - в інтервалі від 20 до 60 мм з точністю від 1 до 2 мм.

Величина масової витрати визначалася як середньоарифметичне значення $\bar{G}_m$ декількох вимірів, проведених при однакових режимних параметрах. Відхилення окремих вимірів від середнього значення досягало $\pm 10\%$, що пояснюється впливом багатьох факторів, зокрема великою похибкою методу.

Проведено порівняльний аналіз отриманих експериментальних даних по витратах з результатами розрахунку по формулі Пуазейля–Гагена при відповідних режимних параметрах d_ϕ і L_ϕ для ламінарної течії скломаси під дією гідростатичного тиску стовпа розплаву H

$$G_m = \frac{\pi d_\phi^4 \rho_l^2 g H}{128 L_\phi \mu_l}, \quad (3.1)$$

де μ_l - динамічна в'язкість розплаву, ρ_l - густина розплава

В таблиці 3.2 представлено результати порівняння одержаних експериментальних даних по витратах $\bar{G}_m$ розплаву Берестовецького базальту при різних режимних параметрах в інтервалі T_{l0} від 1400 до 1440 °С з відповідними теоретичними розрахунками по рівнянню (3.1).

Таблиця 3.2 - Порівняння експериментальних і розрахункових значень витрат G_m для розплаву Берестовецького базальту при різних режимних параметрах

$T_{l0},$ °С	$H,$ мм	$\bar{G}_m$ мг/с (експер.)	G_m мг/с (теор. розрах.)	$\frac{G_m(\text{розрах.})}{\bar{G}_m(\text{експер.})}$
1440	55	20,0	78,18	3,9
	25	9,5	35,54	3,6
1430	45	14,8	70,54	3,9
1420	50	14,7	57,80	3,9
1410	50	13,3	52,0	3,9
1400	50	12,2	46,75	3,8
	25	6,3	23,38	3,7

У таблиці 3.3 представлено порівняння одержаних експериментальних даних по витратах $\bar{G}_m$, які отримані на фільтрі з $d_\phi = 1,8$ мм при витягуванні волокон з розплаву Підгірнянського базальту в інтервалі температур $T_{l0} = 1400 \div 1460$ °С. Аналогічні результати для G_m були отримані на фільтрі з $d_\phi = 2,2$ мм для розплаву

Підгірнянського базальту в інтервалі температур $T_{l0} = 1390 \div 1450$ °C і приведені в таблиці 3.4. Там же приведені відповідні дані розрахунку G_m по формулі (3.1).

З таблиць 3.2 - 3.4 видно, що для обох розплавів базальтів, при різних значеннях температури T_{l0} і рівня H розплаву, експериментальні значення G_m виявилися в 3,5-4,0 рази меншими, ніж теоретичні значення, розраховані по рівнянню (3.1).

Таблиця 3.3 - Порівняння експериментальних і розрахункових значень G_m для розплаву Підгірнянського базальту ($d_\phi = 1,8$ мм) при різних режимних параметрах

T_{l0} , °C	H , мм	$\bar{G}_m$ мг/с (експер.)	G_m мг/с (теор. розрах.)	$\frac{G_m(\text{розрах.})}{\bar{G}_m(\text{експер.})}$
1460	45	4,33	17,38	4,0
1450	55	4,94	19,04	3,9
1440	55	4,3	17,0	3,9
	35	3,0	10,84	3,61
1400	60	3,3	11,76	3,71
	40	2,16	7,84	3,63

Таблиця 3.4 - Порівняння експериментальних і розрахункових значень G_m для розплаву Підгірнянського базальту ($d_\phi = 2,2$ мм) при різних режимних параметрах

T_{l0} , °C	H , мм	$\bar{G}_m$ мг/с (експер.)	G_m мг/с (теор. розрах.)	$\frac{G_m(\text{розрах.})}{\bar{G}_m(\text{експер.})}$
1450	50	9,4	38,62	4,1
	30	6,0	23,17	3,9
1430	55	8,3	33,97	4,1
	35	5,3	21,62	4,1
1400	55	6,5	24,05	3,7
	40	4,8	17,50	3,6
1390	55	6,2	21,37	3,8
	40	4,6	15,55	3,5

Аналіз показав, що відхилення розрахункових і експериментальних результатів тим більше, чим вище T_{l0} (при фіксованому рівні H), або чим вище H (при фіксованій температурі T_{l0}).

Отримані результати показують, що формулу Пуазейля–Гагена (3.1) не можна використовувати навіть для приблизної оцінки масової витрати розплаву при виробленні силікатних волокон, оскільки відхилення від експерименту можуть перевищувати 300 %.

3.2.2 Виведення емпіричних рівнянь витрати і швидкості руху базальтових розплавів у фільтрі

Одержані нами експериментальні дані по витратах базальтових розплавів через фільтр підтверджують зазначені багатьма авторами істотні відхилення між значеннями витрат виміряних експериментально і розрахованими за класичною формулою, про що йшлося в розділі 1. Аналіз літературних джерел показав, що це обумовлено розбіжностями реальних умов течії у фільтрі від тих, що були прийняті у виводі рівняння Пуазейля–Гагена. Зокрема, це неізотермічність процесу, коли при проходженні розплаву через фільтр його температура знижується на десятки градусів. Відповідно, і в'язкість розплаву на виході з фільтри суттєво вища, ніж на вході фільтри. Зазначається також про те, що в класичній формулі не враховується дія капілярних сил на виході фільтри.

При додатковому аналізі процесу протікання в'язкого розплаву силікату через коротку фільтр, слід зазначити про ще одну суттєву відмінність їх течії від класичних припущень про постійність діаметра каналу і необхідність враховувати перехід розплаву з значно більшого за розмірами тигля у вузький канал фільтри [264].

Розглянемо задачу течії в'язкої рідини (розплаву) під дією гідростатичного тиску $\rho_l g H$ із тигля діаметром $d_u = 2R_u$ через короткий циліндричний канал (фільтр) довжиною $L_\phi \ll H$ і діаметром $d_\phi \ll d_u$ в оточуюче повітря. При

примусовому режимі протікання розплаву слід враховувати також дію витягуючої сили з боку намотуючого пристрою, яка компенсує вплив капілярних сил на виході з фільтри. Для вирішення даної задачі в одномірному наближенні з координатою z запишемо рівняння Бернуллі для вхідного і вихідного перерізів каналу фільтри, враховуючи, що атмосферний тиск p_a над розплавом у тиглі і на виході з фільтри однаковий

$$p_a + \rho_l g H = p_a + \frac{\rho_l v_l^2}{2} + \zeta_{ex} \frac{\rho_l v_l^2}{2} + \frac{\tilde{\lambda} L_\phi}{d_\phi} \frac{\rho_l v_l^2}{2} \quad (3.2)$$

де $\rho_l v_l^2 / 2$ - кінетична енергія рідини; ζ_{ex} - гідравлічний опір на перехід розплаву з тигля у вузький канал; $\tilde{\lambda}$ - коефіцієнт Дарсі, що характеризує втрату напору через тертя на стінці каналу. Після перетворень рівняння (3.2) зводиться до такого вигляду

$$\rho_l g H = \left(1 + \zeta_{ex} + \frac{\tilde{\lambda} L_\phi}{d_\phi} \right) \frac{\rho_l v_l^2}{2}. \quad (3.3)$$

З рівняння (3.3) випливає, що

$$v_l^2 = \frac{2 \rho_l g H}{\rho_l \left(1 + \zeta_{ex} + \tilde{\lambda} L_\phi / d_\phi \right)}. \quad (3.4)$$

Для ламінарного режиму течії рідини при малих значеннях числа Рейнольдса - Re коефіцієнт Дарсі оцінюється за емпіричною формулою $\tilde{\lambda} = 64/Re$ [136; 165; 265]. Через охолодження розплаву при проходженні фільтри його температура на виході з фільтри $T_{lk} < T_{l0}$. Тому в загальному вигляді треба брати усереднене значення $\overline{Re} = \rho_l d_\phi v_l / \bar{\mu}_l$, в якому $\bar{\mu}_l$ - в'язкість, усереднена по довжині фільтри. Але оскільки розподіл температури розплаву у фільтрі $T_l = f(z)$ не відомий, як і значення T_{lk} , то коефіцієнт $\tilde{\lambda}$ з певним припущенням можна оцінювати при температурі T_{l0}

$$\tilde{\lambda}(T_{l0}) = 64/Re(T_{l0}), \quad (3.5)$$

де $Re(T_{l0}) = \rho_l d_\phi v_l / \mu_{l0}$. В'язкість розплаву $\mu_{l0}(T_{l0})$ визначається з аналітичних залежностей (2.8) або (2.9).

Коефіцієнт втрати напору при раптовому звуженні потоку ζ_{ex} можна представити у вигляді $\zeta_{ex} = A_\zeta / \text{Re}$ [265-266], де A_ζ - емпіричний коефіцієнт, який визначається шляхом вимірювання ζ_{ex} при різних значеннях Re . На основі аналізу результатів багатьох експериментальних досліджень ζ_{ex} , при умові $\text{Re} < 1$, запропоновано наступне наближення - $A_\zeta = 300$ [265-267].

Коефіцієнт ζ_{ex} розраховується в вхідному перерізі, де температура розплаву дорівнює T_{l0} . Тому формула для розрахунку буде мати вид

$$\zeta_{ex} = 300 / \text{Re}(T_{l0}). \quad (3.6)$$

Після підстановки в (3.4) коефіцієнтів $\tilde{\lambda}$ і ζ_{ex} , які визначаються, відповідно, формулами (3.5) і (3.6) та проведенням очевидних перетворень, одержимо рівняння швидкості витікання розплаву з фільтри у вигляді

$$v_l = \frac{R_\phi^2 \cdot \rho_l g H}{\mu_{l0} (75 R_\phi + 8 L_\phi)} \quad (3.7)$$

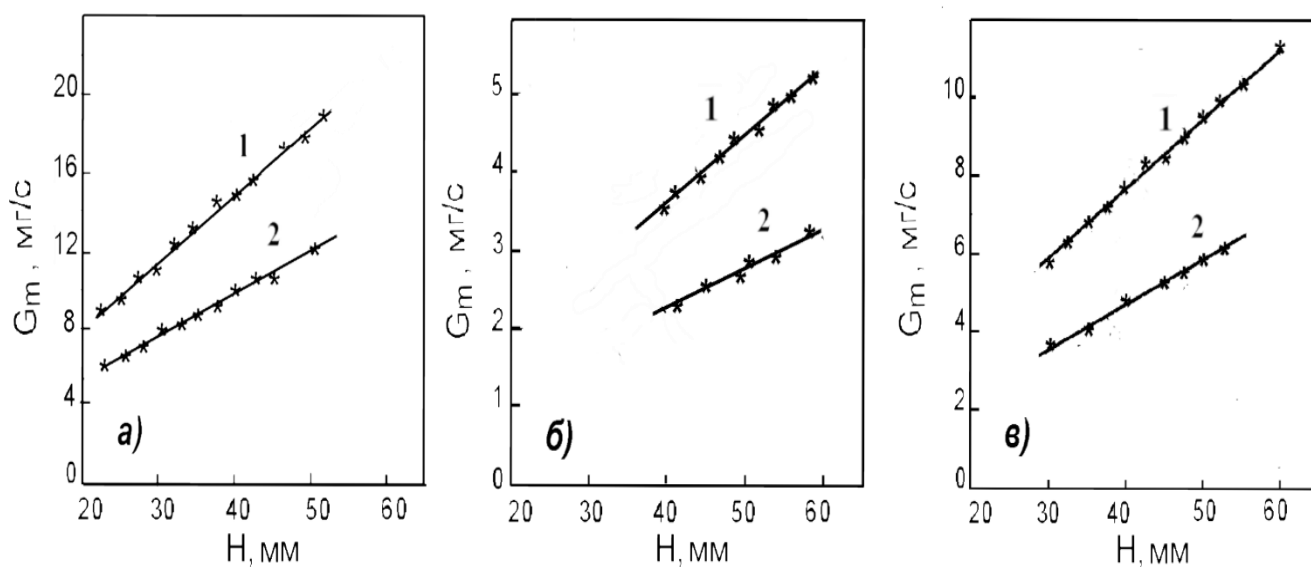
Масова витрата рідини $G_m = \rho_l v_l S_\phi = \rho_l v_l \pi R_\phi^2$. Підставляючи значення v з (3.7) одержимо рівняння

$$G_m = \frac{\pi R_\phi^4 \rho_l^2 g H}{\mu_{l0} (75 R_\phi + 8 L_\phi)}. \quad (3.8)$$

Форма рівняння (3.8) схожа на рівняння (3.1), але враховує чинники реальної течії розплаву через фільтру, хоча і з деякими необхідними припущеннями. Величина G_m залежить від довжини фільтри L_ϕ і її внутрішнього діаметра d_ϕ , від висоти рівня розплаву над фільтрою H . Величина витрати залежить також від характеристик розплаву базальту, в'язкості $\mu_l(T_l)$ і густини $\rho_l(T_l)$, які залежать від температури розплаву в печі T_{l0} . Визначення цих параметрів для розплавів модельних базальтів було проведено в розділі 2.

Представлено порівняння результатів розрахунку G_m по формулі (3.8) і експериментальних даних по витраті розплаву модельних базальтів при різних

значеннях діаметра фільєри d_ϕ , для двох значень початкової температури T_{l0} та різних H (рис. 3.2). Для розплаву Берестовецького базальту, що витікає з фільєри з діаметром $d_\phi=1,8$ мм показано залежності $G_m = f(H)$ (рис. 3.2, а). Для розплаву Підгірнянського базальту ($d_\phi=1,8$ мм) та ж залежність представлена на рис. 3.2, б. Аналогічні залежності $G_m = f(H)$, представлені для розплаву Підгірнянського базальту при $d_\phi=2,2$ мм (рис. 3.2, в).



а) Берестовецький базальт ($d_\phi = 1,8$ мм): 1 - $T_{l0} = 1440$ °С, 2 - $T_{l0} = 1400$ °С;

б) Підгірнянський базальт ($d_\phi = 1,8$ мм): 1 - $T_{l0} = 1450$ °С, 2 - $T_{l0} = 1400$ °С;

в) Підгірнянський базальт ($d_\phi = 2,2$ мм): 1 - $T_{l0} = 1450$ °С, 2 - $T_{l0} = 1400$ °С.

Рис.3.2. - Порівняння експериментальних даних (точки) з результатами розрахунків (суцільні лінії) масових витрат G_m розплавів модельних базальтів в залежності від рівня H .

Результати, що представлені на рисунку 3.2 показують, що для обох базальтів рівняння (3.8) досить точно описує експериментальну залежність G_m від висоти рівня H при різних значеннях діаметра d_ϕ в інтервалах формування волокон ΔT_{l0} .

3.2.3. Залежність витрати силікатних розплавів від швидкості витягування волокна.

Визначення впливу швидкості витягування v_g , яка визначає величину сили натягу з боку намотувального пристрою F_{str} , на показники витрати G_m розплавів при формуванні силікатних волокон має важливе значення.

В даній роботі проведено експериментальне дослідження по визначенню впливу швидкості витягування волокна v_g на масову витрату G_m розплавів модельних базальтів. Дослідження проводилося по методиці, викладеній в 3.1.2.2. Вимірювання G_m проведено на фільсах з $d_\phi=1,8$ мм і $d_\phi=2,2$ мм при різних значеннях T_{l0} і H . Швидкість витягування v_g змінювалася в широкому інтервалі - від 1 до 50 м/с. Середні діаметри волокна $\bar{d}_g$ при різних швидкостях v_g визначалися по методиці, яка описана в розділі 2.

Результати дослідження по визначенню залежності між величиною масової витрати G_m і швидкістю витягування волокна v_g для розплавів Берестовецького та Підгірнянського базальтів в широкому інтервалі зміни режимних параметрів T_{l0} і H представлено в таблицях 3.5 – 3.8.

Таблиця 3.5 - Залежності величини G_m від v_g при $T_{l0} = 1450$ °С і різних значеннях H для розплаву Підгірнянського базальту на фільсері з $d_\phi = 2,2$ мм

$T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$								
$H = 50$ мм			$H = 45$ мм			$H = 35$ мм		
v_g , м/с	d_g , мкм	G_m , мг/с	v_g , м/с	d_g , мкм	G_m , мг/с	v_g , м/с	d_g , мкм	G_m , мг/с
36,30	11,7	10,1	28,65	12,5	8,5	44,85	8,4	6,6
28,65	12,9	9,5	9,55	20,5	8,6	28,65	10,6	6,5
4,30	34,8	9,8	2,05	45,6	8,8	9,55	18,2	6,4
2,05	47,5	9,3	1,5	54,2	8,6	1,45	48,2	6,7

Результати дослідження, представлені в таблицях 3.5–3.8, показують відсутність чіткого зв'язку між величиною масової витрати G_m і швидкістю

витягування волокна v_g . При зміні швидкості витягування від 10 до 30 разів, відхилення величини витрати G_m від середнього значення (при постійних значеннях параметрів T_{l0} і H) не перевищує 8%, що лежить в межах точності експерименту.

Таблиця 3.6 - Залежності величини витрати розплаву G_m від швидкості витягування волокна v_g при температурах розплаву $T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$ і $T_{l0} = 1400^\circ\text{C}$ і різних значеннях H . Підгірнянський базальт, $d_\phi = 1,8$ мм

$T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$			$T_{l0} = 1400^\circ\text{C}$		
$H = 50$ мм			$H = 60$ мм		
v_g , м/с	d_g , мкм	G_m , мг/с	v_g , м/с	d_g , мкм	G_m , мг/с
37,25	7,1	4,1	38,20	7,2	3,6
28,65	8,6	4,3	28,65	8,1	3,5
23,88	9,9	4,3	19,10	9,8	3,3
18,15	11,2	4,4	11,46	12,2	3,4
9,55	15,7	4,4	9,55	13,7	3,3
4,78	20,6	4,2	4,30	20,4	3,4
2,48	30,7	4,4	2,48	27,2	3,5

Таблиця 3.7 - Залежності величини витрати розплаву Берестовецького базальту G_m від швидкості витягування волокна v_g при температурі розплаву $T_{l0} = 1440^\circ\text{C}$ і різних значеннях H

$T_{l0} = 1440^\circ\text{C}$								
$H = 45$ мм			$H = 35$ мм			$H = 20$ мм		
v_g , м/с	d_g , мкм	G_m , мг/с	v_g , м/с	d_g , мкм	G_m , мг/с	v_g , м/с	d_g , мкм	G_m , мг/с
48,33	12,5	16,1	42,97	12,2	13,5	39,50	8,2	5,7
38,20	14,3	16,7	38,20	13,2	13,9	28,65	9,6	5,5
28,65	16,5	16,4	28,65	14,8	13,4	17,50	12,2	5,6
8,83	29,6	16,5	9,55	25,8	13,3	8,83	16,8	5,2
3,82	44,8	16,3	3,82	40,2	13,0	3,50	27,3	5,4

Таблиця 3.8 - Залежності величини витрати розплаву G_m від швидкості витягування волокна v_g при температурі розплаву $T_{l0}=1400^\circ\text{C}$ та двох значеннях рівня H ;

Берестовецький базальт

$T_{l0}=1400^\circ\text{C}$					
$H=45\text{ мм}$			$H=35\text{ мм}$		
v_g , м/с	d_g , мкм	G_m , мг/с	v_g , м/с	d_g , мкм	G_m , мг/с
48,33	9,6	9,6	28,65	11,2	7,5
33,42	11,7	9,4	13,17	16,3	7,3
28,65	12,7	9,9	4,33	28,0	7,2
17,50	15,9	9,3	2,67	35,4	7,3
8,83	22,5	9,2	1,33	49,2	7,0

Отримані результати підтверджують дані про незалежність витрати розплаву G_m від швидкості витягування при отриманні скляних і базальтових волокон, отриманих іншими дослідниками [70; 142; 147; 268].

3.3. Моделювання теплообмінних процесів в фільєрі лабораторного живильника

В цьому розділі також вирішується задача теоретичного розрахунку важливого технологічного показника - температури розплаву на виході з фільєри T_{lk} . Разом з тим, T_{lk} і градієнт температури розплаву на виході з фільєри є необхідними граничними умовами при створенні загальної математичної моделі витягування силікатного волокна з розплаву, яку представлено в розділі 5. Для аналітичної оцінки величини T_{lk} необхідно точне врахування складних взаємопов'язаних процесів теплообміну. Для вирішення цієї задачі розроблено математичну модель, що описує теплообмін потоку розплаву з оточуючим повітрям через стінку фільєри і визначає розподіл температури по довжині фільєри. Задача математичного моделювання цього процесу досить складна і унікальна в плані гідродинаміки і

теплообміну через необхідність врахування сукупного впливу багатьох взаємопов'язаних факторів. Насамперед, це інтенсивний теплообмін потоку розплаву з газовим середовищем через стінки фільтри. Специфікою даного процесу є надзвичайно мала швидкість руху в'язкої рідини в вузькому каналі ($Re = \rho_l v_l d_{\phi} / \mu_l < 10^{-3}$), що потребує врахування крайових ефектів на вході і на виході з фільтри. Зокрема, в даному процесі реалізуються унікальні умови, коли швидкість переносу тепла в розплаві вздовж фільтри шляхом теплопровідності може перевищувати швидкість конвективного переносу, що призводить до різкого спадання температури розплаву і значного зростання його в'язкості по мірі наближення до виходу з фільтри. Як правило, в дослідженнях по течії розплавів через фільтру перенос тепла в скломасі в осьовому напрямі за рахунок теплопровідності взагалі не розглядається, що веде до значних погрешностей при оцінці температури T_{lk} .

В статтях [63-64] нами розглянуто математичну модель, яка описує стаціонарну течію силікатного розплаву через фільтру в повітря. Створення і удосконалення цієї моделі проводилося за безпосередньою участю автора даної дисертації. Модель призначена для визначення температури розплаву на виході з фільтри в залежності від конструктивних та режимних параметрів. В наступному підрозділі розглянуто основні положення цієї моделі та основні результати розрахунків процесів у фільтрі.

3.3.1. Математична модель охолодження силікатних розплавів при протіканні через фільтру

Розробка математичної моделі проводилася з урахуванням поточної витрати розплаву, геометрії фільтри, теплообміну розплаву з оточуючим повітрям через стінку фільтри. Рівняння моделі представлено в циліндричній системі координат. Початок осьової координати z співпадає з площиною вхідного перерізу фільтри, а початок радіальної координати r лежить на центральній осьовій лінії фільтри. В моделі застосовуються наступні припущення. Розплав – в'язка нестислива

ньютонівська рідина. Течія розплаву в фільтрі відбувається в ламінарному режимі, швидкість v_l і температура T_l , усереднені по перерізу каналу. Градієнт температури по ширині каналу і стінки фільтра дорівнює нулю, так що температури розплаву $T_l(z)$ і стінки $T_w(z)$ змінюються тільки вздовж осі z . Початкові температури розплаву T_{l0} і стінки фільтра T_{w0} однакові і відповідають температурі розплаву в тиглі T_{l0} . Температура повітря на границі з фільтром T_{a0} відома і залишається незмінною на протязі усього процесу. Фізичні параметри розплаву і матеріалу стінки - густини (ρ_l, ρ_w), питомі теплоємкості (c_l, c_w) і теплопровідності (λ_l, λ_w) вважаються постійними і незалежними від температури.

На рис.3.3 схематично представлено течію через фільтр довжиною L_ϕ , внутрішнім радіусом R_ϕ , зовнішнім радіусом R_w силікатного розплаву і напрямки теплових потоків. Товщина стінки фільтра, відповідно, $\delta = R_w - R_\phi$.

Розглянемо теплообмін розплаву із стінкою фільтра і теплообмін стінки з оточуючим повітрям. Сумарний тепловий потік в розплаві визначається конвективною Q_{lc} і кондуктивною $Q_{l\lambda}$ складовою

$$Q_l(z) = Q_{lc} + Q_{l\lambda} = G_m c_l \cdot T_l(z) - \pi R_\phi^2 \cdot \lambda_l \left. \frac{dT_l}{dz} \right|_z \quad (3.9)$$

Потік тепла в стінці фільтра в напрямку z визначається лише теплопровідністю матеріалу стінки і описується рівнянням

$$Q_w = -\pi(R_w^2 - R_\phi^2) \cdot \lambda_w \left(dT_w / dz \right)_z \quad (3.10)$$

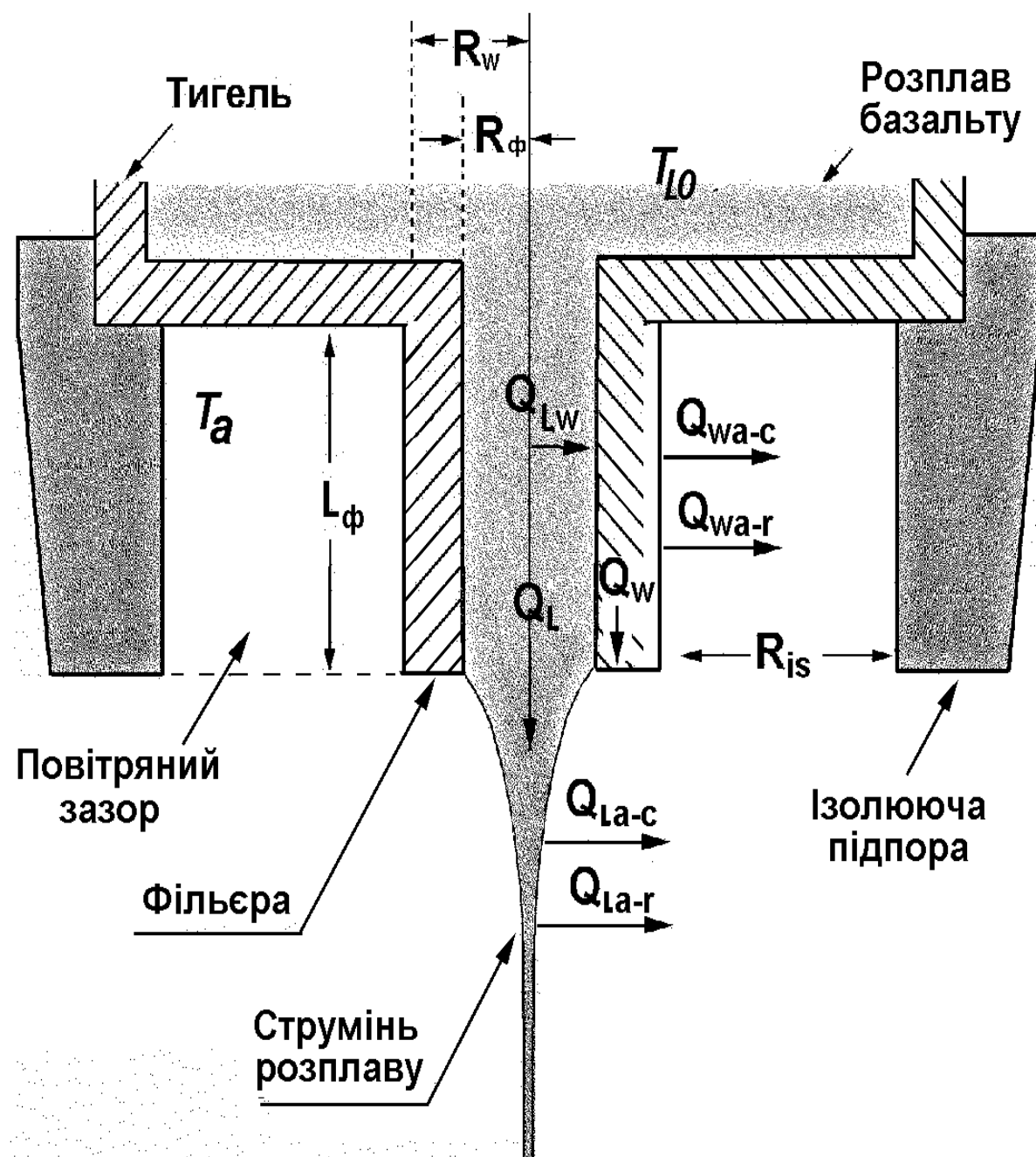


Рис.3.3 – Схема теплових потоків в однофільєрному живильнику.

Кількість тепла, що відводиться з розплаву в одиницю часу в елементарній зоні dz через внутрішню стінку фільери в напрямку r , $T_l(z) - T_w(z)$ описується рівнянням:

$$Q_{lw} = 2\pi R_\phi \alpha_{lw} (T_l - T_w) \cdot dz, \quad (3.11)$$

де α_{lw} - коефіцієнт тепловіддачі від розплаву до стінки фільери.

Сумарний тепловий потік від поверхні стінки фільери в повітря $Q_{wa} = Q_{wac} + Q_{war}$ на ділянці dz визначається як:

$$Q_{wa} = 2\pi R_w \cdot (\alpha_{wac} + \alpha_{war}) \cdot (T_w - T_{a0}) \cdot dz \quad (3.12)$$

де α_{wac} - коефіцієнт конвективної тепловіддачі на границі стінка-повітря, α_{war} - ефективний коефіцієнт радіаційної тепловіддачі.

В стаціонарному режимі кількість теплоти в елементарній зоні як в розплаві, так і в стінці фільери залишається незмінною. Рівняння балансу теплоти в зоні dz для розплаву запишемо у вигляді $d(Q_l + Q_{lw})/dz = 0$, а для стінки фільери, відповідно, у вигляді $d(Q_w + Q_{lw} + Q_{wa})/dz = 0$. Після підстановки в ці рівняння балансу одержаних співвідношень для потоків Q_l , Q_w , Q_{lw} и Q_{wa} і диференціювання по dz одержимо систему двох звичайних диференціальних рівнянь другого порядку відносно температур $T_l(z)$ и T_w :

$$\frac{d^2 T_l}{dz^2} = \frac{\rho_l c_l \cdot v_l}{\lambda_l} \cdot \frac{dT_l}{dz} + \frac{2\alpha_{lw} \cdot (T_l - T_w)}{\lambda_l \cdot R_\phi}, \quad (3.13)$$

$$\frac{d^2 T_w}{dz^2} = \frac{2R_\phi \alpha_{lw} \cdot (T_w - T_l) + 2R_2 (\alpha_{wac} + \alpha_{war}) \cdot (T_w - T_{a0})}{\lambda_w \cdot (R_w^2 - R_\phi^2)}. \quad (3.14)$$

Першу і другу граничні умови I роду задані при $z = 0$: для розплаву $T_l(0) = T_{l0}$ і для фільери $T_w(0) = T_{l0}$. Третя гранична умова визначається градієнтом температури в стінці у вихідному перерізі фільери, який можна представити у вигляді

$$\left. \frac{dT_w}{dz} \right|_{z=L_\phi} = - \frac{\alpha_{wa} [T_{wk} - T_{a0}]}{\lambda_w}, \quad (3.15)$$

де α_{wa} - коефіцієнт тепловіддачі з торця фільєри в повітря, а $T_{wk} \equiv T_w(L_\phi)$ - температури на торці стінки фільєри.

Для визначення четвертої граничної умови аналізуються процеси витікання струменю розплаву з фільєри і теплообміну вільного струменя з повітрям поблизу виходу з фільєри [63]. Приймається, що тепловий потік в розплаві на виході з фільєри тотожний тепловому потоку на початку струменя. В результаті проведеного аналізу встановлено, що четверту граничну умову можна представити у вигляді

$$dT_l/dz|_{z=L_\phi} = -k(L_\phi)[T_{lk} - T_{a0}]. \quad (3.16)$$

Методика визначення коефіцієнта $k(L_\phi)$ і процедура знаходження четвертої граничної умови для рівнянь (3.13) і (3.14) докладно викладено нами в [63-64].

Чисельне розв'язання рівнянь (3.13) і (3.14) з граничними умовами проводилося методом Рунге-Кутта з використанням процедури послідовного наближення за допомогою двох вкладених циклів для розрахунку $k(L_\phi)$ в рівнянні (3.16).

Точність розрахунку температурного поля в розплаві усередині фільєри і в матеріалі стінки фільєри – платино-родієвому сплаві – залежить від точності оцінки фізичних і теплообмінних параметрів, що входять в рівняння (3.13) и (3.14). Оцінка цих параметрів проводилася на основі аналізу інформації, яка міститься в роботах [136; 165; 168; 269-272]. Умови конвективного і радіаційного теплообміну стінки фільєри з повітрям і розплаву в струмені детально розглянуто в роботі [63].

3.3.2 Визначення температури розплаву на виході з фільєри при різних параметрах формування

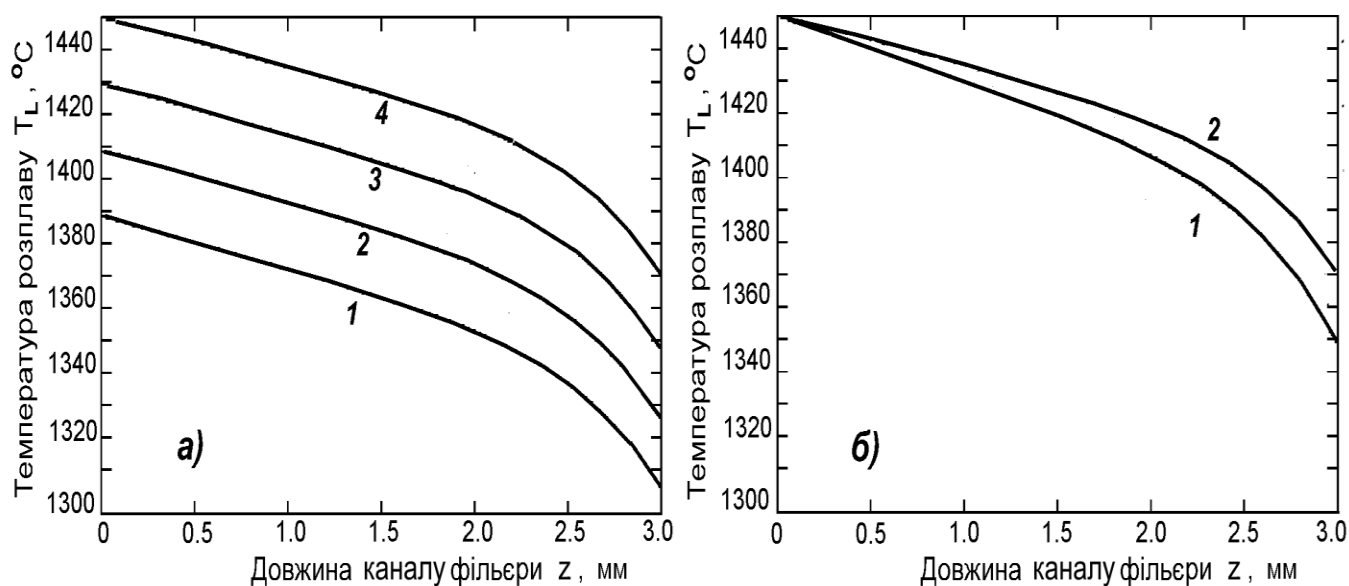
Оцінка температури розплаву на виході із фільєри T_k в залежності від режимних параметрів витягування волокна проводиться за наступним алгоритмом.

При заданих режимних параметрах процесу (T_{l0} , H) і геометрії фільтри (d_ϕ , L_ϕ) за допомогою рівняння (3.8) розраховується величина витрати G_m . Значення густини $\rho_l(T_{l0})$ та в'язкості розплаву $\mu_l(T_{l0})$, які входять у рівняння (3.8), визначаються з аналітичних залежностей (2.7), (2.8) та (2.9), наведених у розділі 2. При відомих значеннях G_m , d_ϕ і ρ_l швидкість потоку розплаву через фільтру визначається по формулі $v_l = G_m / (\rho_l \pi R_\phi^2)$, де $R_\phi = d_\phi / 2$. Розраховане значення v_l підставляється в рівняння (3.13), яке входить в базову систему рівнянь моделі процесів теплообміну у фільтрі. Далі, із застосування рівнянь цієї моделі знаходимо розподілення температури розплаву по довжині фільтри від $z = 0$ на вході до $z = L_\phi$ на виході з фільтри. Температура розплаву на виході з фільтри $T_{lk} = T_l(L_\phi)$.

В рамках моделі для обох модельних розплавів у широкому інтервалі зміни режимних параметрів (T_{l0} , H) при двох значеннях діаметра d_ϕ розраховано розподілення температури по довжині фільтри $T_l = f(z)$ і визначено температуру розплаву на виході з фільтри T_{lk} . Застосовувалися фільтри із стандартною довжиною $L_\phi = 3$ мм. Нижче, як приклад, наведено результати розрахункового експерименту. На рис. 3.4 представлено залежності $T_l = f(z)$ базальту по довжині каналу фільтри для розплаву Підгірнянського базальту в процесі його протікання через фільтру з діаметром $d_\phi = 2,2$ мм для чотирьох температур T_{l0} в інтервалі температур $1390 \div 1450$ °С і двох значень рівня розплаву H , 20 і 50 мм.

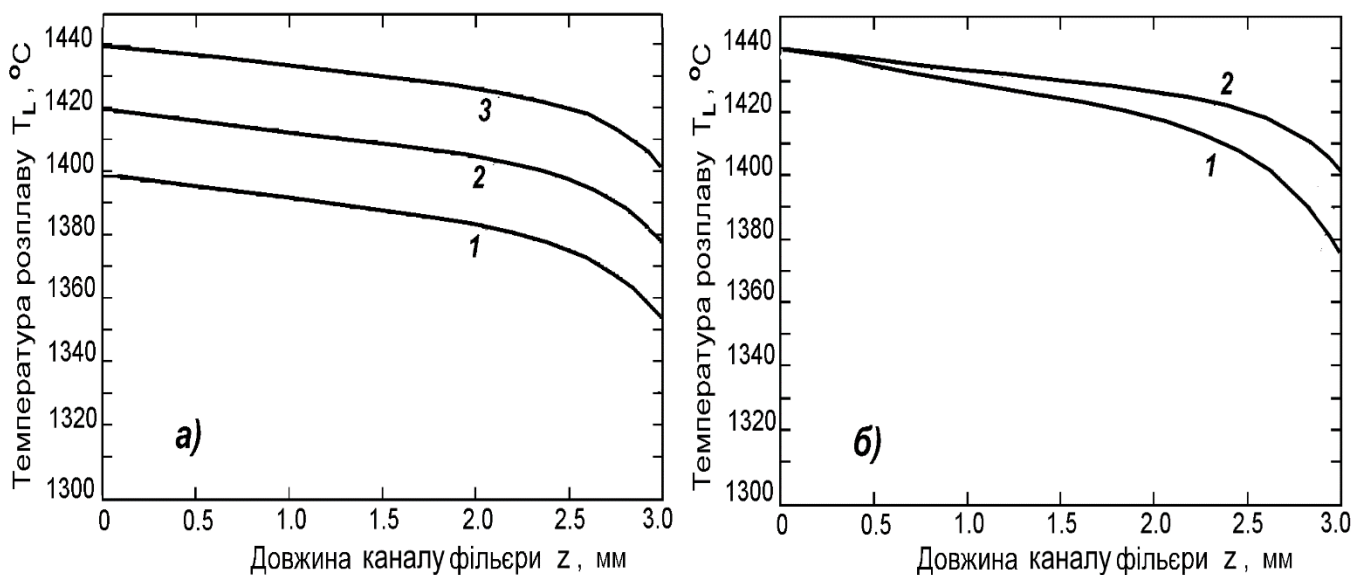
На рис. 3.5 представлено залежності $T_l = f(z)$ по довжині каналу фільтри для розплаву Берестовецького базальту, що витікає з фільтри діаметром $d_\phi = 1,8$ мм, для трьох температур T_{l0} в інтервалі $1400 \div 1440$ °С і двох значень рівня розплаву H .

Розрахункові дані, що представлені на рисунках 3.4 і 3.5 показують, що у всьому інтервалі зміни параметрів T_{l0} і H характер залежності $T_l = f(z)$ носить однаковий характер.



а) $H = 50$ мм; 1 - $T_{l0} = 1390$ °С; 2 - $T_{l0} = 1410$ °С; 3 - $T_{l0} = 1430$ °С; 4 - $T_{l0} = 1450$ °С; б) $T_{l0} = 1450$ °С; 1 - $H = 20$ мм, 2 - $H = 50$ мм

Рис.3.4 - Розподілення температури $T_l = f(z)$ розплаву Підгірнянського базальту по довжині каналу фільтри ($d_{\phi} = 2,2$ мм).

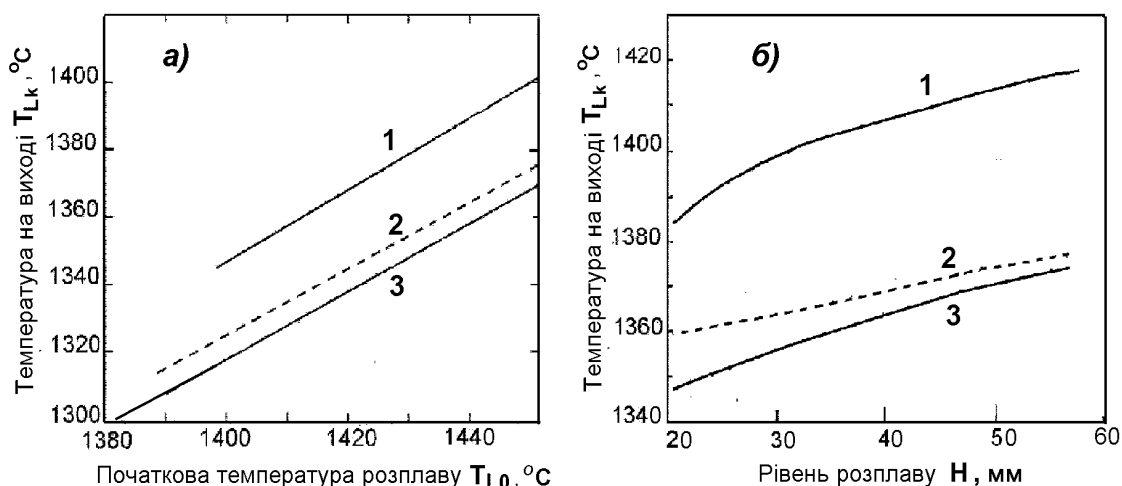


а) $H = 50$ мм; 1 - $T_{l0} = 1400$ °С; 2 - $T_{l0} = 1420$ °С; 3 - $T_{l0} = 1440$ °С; б) $T_{l0} = 1440$ °С; 1 - $H = 20$ мм, 2 - $H = 50$ мм

Рис.3.5 - Розподілення температури $T_l = f(z)$ розплаву Берестовецького базальту по довжині каналу фільтри.

Майже по всій довжині каналу фільтри температура T_l знижується лінійно з відстанню z . При підході до вихідного перерізу каналу величина $(-dT_l/dz)$ поступово зростає, і на виході фільтри у 5-6 разів перевищує початкові значення. Це пояснюється тим, що внаслідок дуже малої швидкості v_l ($Re \ll 1$), у вихідному перерізі фільтри швидкість відведення тепла з розплаву у охолоджуваний вільний струмінь за фільтрою шляхом теплопровідності $(-\lambda_l dT_l/dz)$ перевищує швидкість конвективного відведення тепла з потоком розплаву $(\rho_l v_l c_l T_l)$. Порівняння рисунків 3.4 і 3.5 свідчить про те, що перепад температур між вхідним і вихідним перерізами фільтри $\Delta T_l = T_{l0} - T_{lk}$ у розплавах Підгірнянського базальту більш ніж удвічі перевищує перепад ΔT_l для розплавів Берестовецького базальту при всіх значеннях параметрів T_{l0} і H . Аналіз показав, що зміна $d\phi$ з 2,2 мм на 1,8 мм для розплавів Підгірнянського базальту практично не впливає на характер залежності $T_l = f(z)$.

Проаналізуємо вплив різних параметрів процесу формування і реологічних властивостей розплавів на значення температури розплаву на виході з фільтри T_{lk} . На рис. 3.6 наведено результати розрахунку T_{lk} для двох модельних базальтів. На рис. 3.6, а показані залежності $T_{lk} = f(T_{l0})$ при постійному рівні H . Ця залежність є лінійною для обох базальтів. Зниження температури T_{l0} на вході у фільтру призводить до зменшення температури T_{lk} на виході. Це обумовлено тим, що при зниженні T_{l0} зростає в'язкість розплаву $\mu_l(T_{l0})$ і згідно з формулою (3.7) знижується швидкість течії v_l . Це пояснює і те, що при однакових початкових температурах T_{l0} , температура T_{lk} для більш в'язкого розплаву Підгірнянського базальту буде нижча, ніж для розплаву Берестовецького базальту. На рис. 3.6, б показані залежності $T_{lk} = f(H)$ від величини рівня розплаву у тиглі при постійній температурі T_{l0} . Зменшення рівня розплаву H також призводить до зниження T_{lk} , що також пояснюється відповідним зниженням швидкості розплаву v_l .



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

Рис. 3.6 - Залежність температури розплаву на виході з фільтри T_{lk} від
а) початкової температури T_{l0} , при $H = 50$ мм; б) від рівня H , при $T_{l0}=1450^\circ\text{C}$

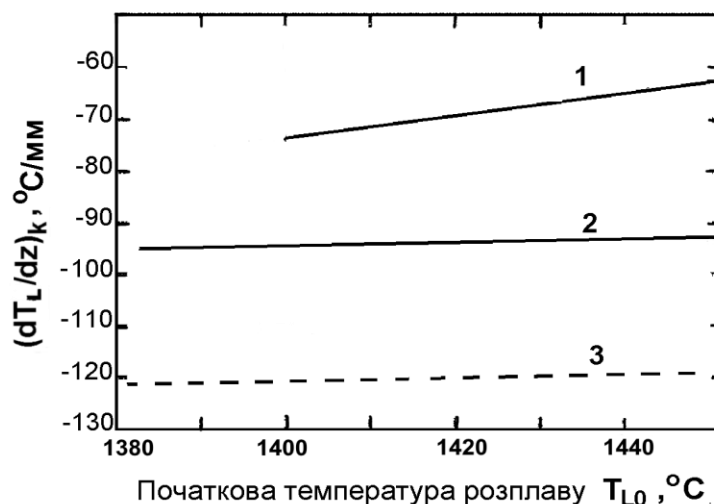
Детальний аналіз, що приведений нами в роботі [63] показав, що найбільше охолодження розплаву відбувається при малих швидкостях v_l у фільтрі. Розглянемо вплив діаметра фільтри на величину T_{lk} . На рис. 3.6 видно, що при протіканні розплаву через фільтру з $d_\phi=2,2$ мм значення T_{lk} будуть нижче, ніж при протіканні через фільтру з $d_\phi=1,8$ мм при однакових значеннях T_{l0} або H . Пояснення цього факту більш складне, тому що d_ϕ впливає не тільки на v_l , але і входить в рівняння (3.13) та (3.14) у вигляді внутрішнього, R_ϕ та зовнішнього, R_w радіусів фільтри, а також товщини стінки фільтри $\delta = R_w - R_\phi$. У роботі [63] наголошується, що найбільше охолодження розплаву (низькі значення T_{lk}) буде відбуватися у фільтрах з малою товщиною стінки δ , або з більшим діаметром фільтри d_ϕ .

Встановлено, що при малих швидкостях v_l поблизу вихідного перерізу фільтри відбувається інверсія теплового потоку Q_{lw} на границі розплав-стінка фільтри і суттєве зростання градієнту температури $(-dT_l/dz)$ внаслідок переважаючого впливу кондуктивної $Q_{l\lambda}$ складової теплопереносу у порівнянні із конвективною Q_{lc} [63].

На рис. 3.7 показано зміну градієнту температури розплаву $(-dT_l/dz)$ у вихідному перерізі ($z = L_\phi$) для Берестовецького базальту ($d_\phi = 1,8$ мм) та для Підгірнянського базальту ($d_\phi = 1,8$ мм і $d_\phi = 2,2$ мм) в залежності від початкової температури T_{l0} . Для Підгірнянського базальту, в інтервалі $T_{l0} = 1380 \div 1450$ °C значення $(-dT_l/dz)$ практично не змінюються, тоді як для Берестовецького базальту в інтервалі $T_{l0} = 1400 \div 1440$ °C із зростанням T_{l0} величини $(-dT_l/dz)$ у вихідному перерізі фільтри зменшуються по лінійному закону. Розраховані значення температури розплаву T_{lk} і градієнту температури $(-dT_l/dz)$ у вихідному перерізі фільтри ($z = L_\phi$) застосовуються як вхідні граничні параметри математичної моделі течії вільного струменя розплаву, яка розглядається в розділі 5.

Варто зазначити, що за час перебування у фільтрі температура розплаву зменшується лише на 60–90 °C, так що для всіх режимів температура розплаву на виході з фільтри T_{lk} вища за температуру верхньої границі кристалізації $T_{вгк}$. Час перебування розплаву всередині фільтри, який визначається за формулою $\tau = \rho_l \pi R_\phi^2 L_\phi / G_m$, сильно залежить від величини G_m .

Результати досліджень, одержані в цьому розділі, застосовуються при створенні математичної моделі формування безперервних силікатних волокон, яка розглядається в розділі 5.



1 - Берестовецький базальт ($d\phi = 1,8$ мм); 2 - Підгірнянський базальт ($d\phi = 2,2$ мм); 3 - Підгірнянський базальт ($d\phi = 1,8$ мм)

Рис. 3.7 - Зміна величини градієнту температури розплаву $(dT_L/dz)_k$ у вихідному перерізі фільтри ($z = L_\phi$) в залежності від початкової температури T_{l0} при $H = 50$ мм.

3.4 Висновки по розділу 3

1. Наведено методики проведення досліджень на однофільтрному лабораторному стенді формування силікатних волокон.

2. Представлено результати вимірювання витрат розплавів модельних базальтів в широкому інтервалі зміни режимних параметрів процесу: вхідної температури, висоти рівня розплаву у тиглі, діаметра фільтри, швидкості витягування волокна.

3. Доведено неправомочність застосування класичної формули Пуазейля-Гагена для оцінки витрат силікатних розплавів через фільтру і проаналізовано причини розходження теорії з експериментом.

4. Запропоновано емпіричну формулу, яка адекватно описує масові витрати модельних розплавів при формуванні волокон у всьому дослідженому інтервалі зміни режимних параметрів і геометрії фільєри.

5. Показано, що величина витрати розплаву через фільєру не залежить від лінійної швидкості витягування волокна; у вихідному перерізі фільєри дія сили натягу з боку витягувального пристрою компенсує дію капілярних сил.

6. Розроблено математичну модель течії розплаву усередині фільєри і з урахуванням теплообміну розплаву із стінками фільєри і з оточуючим повітрям.

7. Наведено результати розрахунку змінення температури розплаву по довжині фільєри в залежності від режимних параметрів і визначено величини температури розплаву на виході з фільєри

8. Встановлено, що при малих швидкостях течії розплаву поблизу вихідного перерізу фільєри відбувається інверсія теплового потоку на границі розплав-стінка фільєри і суттєве зростання градієнту температури $(-dT_l/dz)$ внаслідок переважаючого впливу кондуктивної складової теплопереносу у порівнянні із конвективною.

9. Специфіка процесів теплообміну всередині фільєри і величина температури розплаву на виході з фільєри суттєво впливають на процеси формування волокна.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК І РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРИ СКЛУВАННЯ РОЗПЛАВІВ В ЗОНІ ФОРМУВАННЯ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН

4.1 Оцінка в'язкості базальтових розплавів при формуванні волокон

В розділі 1 зазначалось про необхідність визначення в'язкості скломаси силікатів, яка в інтервалі формування волокон змінюється в широкому діапазоні значень і досягає найбільших значень в області склування при твердінні і утворенні волокна. Знаходження аналітичної залежності в'язкості розплаву даного силікату від температури дає можливість прогнозувати зміну в'язкості в усьому інтервалі температур формування без проведення трудомістких експериментів.

При температурах вище $T_{\text{вгк}}$ залежність $\mu_l = f(T_l)$ описується рівнянням Арреніуса:

$$\mu_l = \mu_0 \cdot \exp(E_\mu / \tilde{R}T_l), \quad (4.1)$$

де величина енергії активації $E_\mu = \text{const}$. Рівняння (4.1) застосовано в розділі 2 для аналітичної оцінки залежності $\mu_l = f(T_l)$ розплавів модельних базальтів на підставі експериментальних даних. Вимірювання в'язкості базальтових розплавів при низьких температурах ($T_l \leq T_{\text{вгк}}$) пов'язано з певними труднощами через стрімке наростання їх в'язкості зі зниженням температури і високою кристалізаційною здатністю.

В дисертаційній роботі проведена оцінка в'язкості розплавів модельних базальтів в широкому інтервалі температур - від температури розплаву в печі T_{l0} до температури склування з застосуванням рівняння ФФТ в формі:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T_l - T_0}, \quad (4.2)$$

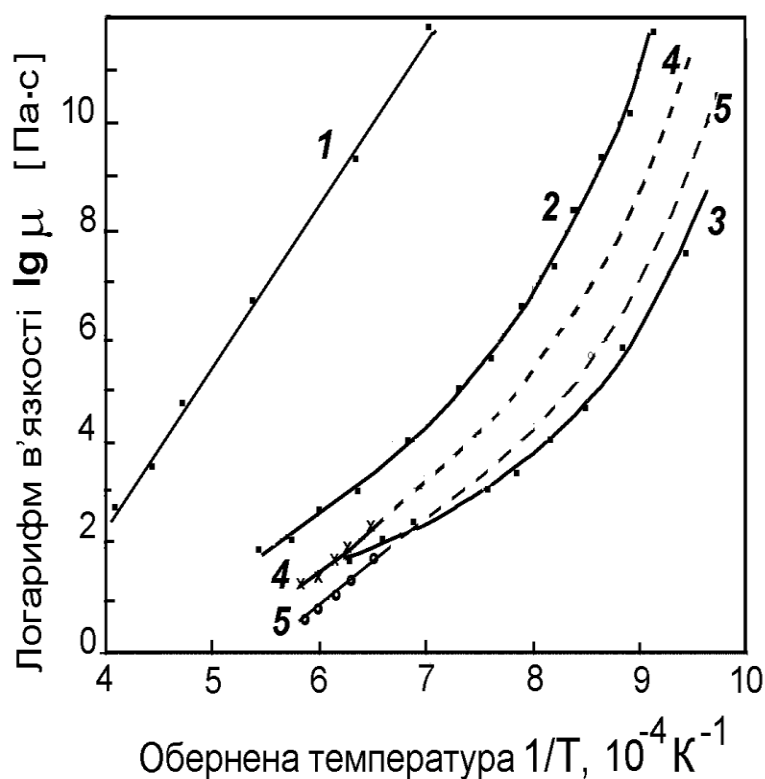
де A , B і T_0 - експериментально обумовлені коефіцієнти. Для визначення коефіцієнтів A , B і T_0 в рівнянні ФФТ необхідно знати щонайменше шість експериментальних значень $\mu_{li} = f(T_{li})$ у всьому досліджуваному інтервалі в'язкості [32; 161]. Теоретичне дослідження базується на експериментальних даних по залежності $\mu_l = f(T_l)$ для розплавів синтетичних стекол і базальтів.

Відомо лише декілька публікацій, де наведено результати вимірювання в'язкості розплавів силікатів в широкому інтервалі температур [1; 109; 273]. В роботі [1] представлено дані по в'язкості скла Е в інтервалі $\lg \mu_l = 1,5 \div 6,5$ для восьми значень T_{li} . Автори роботи [109] представили результати експерименту по залежності розплаву синтетичного скла для 23 значень температури в інтервалі $\lg \mu_l = 2,5 \div 12,84$. В [273] наведено дані для кварцу в інтервалі $\lg \mu_l = 3,5 \div 12,5$ для шести температур.

За цими даними для трьох стекол нами були побудовані залежності $\lg \mu_l = f(1/T_l)$, які представлені на рис. 4.1 (криві 1, 2 і 3). Аналіз показав, що хоча для однієї і тієї ж температури значення μ_l для кожного з стекол істотно різняться, нахил експериментальних кривих в області високих значень в'язкості ($\mu_l > 10^5$ Па·с) майже однаковий. Таким чином, енергії активації в'язкої течії стекол на початку затвердіння наближаються по асимптоті до постійного значення, що також підтверджується в роботах [105; 109; 126; 190]. Згідно з валентною теорією в'язкої течії, при твердінні скломаси величина енергії активації в'язкої течії прямує до величини енергії розриву хімічного зв'язку [274-275].

Враховуючи до уваги близькість хімічних складів модельних базальтів і скла Е було прийнято припущення, що в області високої в'язкості нахил кривих залежності $\lg \mu = f(1/T_l)$ для базальтових розплавів такий, як і для розплаву з скла Е, відповідно, як і для інших двох стекол. Виходячи з цього, на основі експериментальних даних по в'язкості модельних розплавів в інтервалі температур

$T_l = 1250 \div 1450$ °C побудовано залежності $\lg \mu = f(1/T_l)$, які представлені на рис. 4.1 суцільними лініями на кривих 4 і 5.



1 – кварцеве скло [273]; 2 – віконне скло [109]; 3 - скло Е [1];
4 – скло з Підгірнянського базальту; 5 – скло з Берестовецького базальту

Рис. 4.1 - Залежності $\lg \mu = f(1/T_l)$ для скломаси силікатних стекол: експериментальні дані (суцільні лінії), розрахункові дані (пунктирні лінії).

В області низьких температур ($T_l < 1250$ °C) ці залежності екстраполювалися таким чином, щоб їх нахил наближався до нахилу аналогічної залежності для скла Е. Екстрапольовані в область низьких температур залежності $\lg \mu = f(1/T_l)$ для досліджуваних базальтів представлено на рисунку 4.1 пунктирними лініями на кривих 4 і 5. За цими залежностями для модельних базальтів розраховувалися константи рівняння (4.2).

4.1.1 Розрахунок коефіцієнтів рівняння ФФТ.

Процедура знаходження констант рівняння ФФТ для визначення аналітичної залежності $\mu_l = f(T_l)$ для базальтових розплавів в інтервалі зміни в'язкості від 10 до 10^{11} Па·с проводилася за методикою, представленою в [160]. На емпіричній залежності $\mu_l = f(T_l)$ для одного із досліджуваних базальтів (криві 4 або 5 на рисунку 4.1) вибираємо 6-10 значень T_l , рівномірно розміщених у всьому інтервалі температур. Для цих точок розраховуємо відповідні значення $\lg \mu_l = f(1/T_l)$, які переводимо в натуральні логарифми $\ln \mu_l$.

На першому етапі розрахунку з цього набору точок вибираємо чотири значення величин T_i й $\ln \mu(T_i)$, де $i \in 1, 2, 3, 4$. Для кожної пари значень T_i й $\ln \mu(T_i)$ напишемо рівняння ФФТ з поки ще не визначеними константами:

$$\ln \mu(T_1) = A + B/(T_1 - T_0); \quad \ln \mu(T_3) = A + B/(T_3 - T_0); \quad (4.3a)$$

$$\ln \mu(T_2) = A + B/(T_2 - T_0); \quad \ln \mu(T_4) = A + B/(T_4 - T_0); \quad (4.3b)$$

З чотирьох рівнянь (4.3) після очевидних перетворень одержимо рівняння:

$$\frac{\ln \mu(T_3) - \ln \mu(T_1)}{\ln \mu(T_4) - \ln \mu(T_2)} \cdot \frac{(T_2 - T_4)}{(T_1 - T_3)} = \frac{(T_4 - T_0) \cdot (T_2 - T_0)}{(T_3 - T_0) \cdot (T_1 - T_0)}, \quad (4.4)$$

яке можна представити у вигляді:

$$\frac{(T_4 - T_0) \cdot (T_2 - T_0)}{(T_3 - T_0) \cdot (T_1 - T_0)} = K, \quad (4.5)$$

$$\text{де } K = \frac{\ln \mu(T_3) - \ln \mu(T_1)}{\ln \mu(T_4) - \ln \mu(T_2)} \cdot \frac{(T_2 - T_4)}{(T_1 - T_3)}.$$

Вирішуючи (4.5) відносно T_0 , визначаємо T_0 як константу рівняння ФФТ:

$$T_0 = f[T_1, T_2, T_3, T_4, \ln \mu(T_1), \ln \mu(T_2), \ln \mu(T_3), \ln \mu(T_4)]. \quad (4.6)$$

Розв'язуючи систему рівнянь (4.3a) відносно B представимо B у вигляді:

$$B = \frac{(T_1 - T_0) \cdot (T_3 - T_0) \cdot [\ln \mu(T_3) - \ln \mu(T_1)]}{(T_1 - T_3)}. \quad (4.7a)$$

Після вирішення системи (4.36) параметр B набуває іншого значення:

$$B = \frac{(T_2 - T_0) \cdot (T_4 - T_0) \cdot [\ln \mu(T_4) - \ln \mu(T_2)]}{(T_2 - T_4)}. \quad (4.76)$$

Розраховуємо два значення константи B , підставляючи в рівняння (4.7a) та (4.76) розраховане з (4.6) значення T_0 . Константу B визначаємо як середньоарифметичне цих двох значень. Потім, підставляючи в кожне із чотирьох співвідношень (4.3) чисельні значення констант T_0 і B , розраховуємо чотири значення величини A і визначаємо константу A як середньоарифметичне цих чотирьох значень. По цій процедурі визначаються константи рівняння ФФТ для будь-якого силікатного розплаву, якщо знайдено емпіричні значення $\mu_l = f(T_l)$ в широкому інтервалі зміни в'язкості.

Залежність в'язкості від температури $\mu_l = f(T_l)$, при застосуванні рівняння ФФТ і використовуючи позначення $\ln \tilde{\mu}_0 = A = \text{const}$, можна представити в явному вигляді:

$$\mu_l = \tilde{\mu}_0 \cdot \exp[B/(T_l - T_0)], \quad (4.8)$$

де $\tilde{\mu}_0$ - передекспонентний множник. Таким чином, залежність в'язкості силікатних розплавів від температури в широкому інтервалі зміни T_l можна оцінювати рівнянням ФФТ у формі (4.8), яка подібна до форми рівняння Арреніуса (4.1).

4.1.2 Виведення аналітичних рівнянь залежності в'язкості від температури для розплавів досліджуваних базальтів

Використовуючи описану процедуру, проведемо розрахунок коефіцієнтів рівняння ФФТ для Підгірнянського базальту. Для проведення розрахунків використовувалася емпірична залежність $\lg \mu_l = f(1/T_l)$, представлена на рисунку 4.1 кривою 4. На цій кривій вибираємо 10 точок T_i і $\lg \mu_i$ у всьому інтервалі в'язкості. Вибрані значення T_i , $\lg \mu_i$ та $1/T_l$ наведено в таблиці 4.1.

Із представлених у таблиці 10 значень температури T_i , вибираємо чотири значення - $T_{i1} = 1450$ °C, $T_{i2} = 1250$ °C, $T_{i3} = 1200$ °C, $T_{i4} = 800$ °C і відповідні їм значення $\ln \mu_{li}$. По описаній вище процедурі знаходимо чисельні значення констант рівняння ФФТ: $A = -7,63$; $B = 9612$ К; $T_0 = 783$ К.

Таблиця 4.1 - Чисельні значення параметрів температури і в'язкості скломаси для виконання процедури розрахунку констант рівняння ФФТ для Підгірнянського базальту

Показник	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	T_9	T_{10}
	T_{i1}				T_{i2}	T_{i3}				T_{i4}
$T, ^\circ\text{C}$	1450	1400	1350	1300	1250	1200	1100	1000	900	800
T, K	1723	1673	1623	1573	1523	1473	1373	1273	1173	1073
$1/T, 10^{-4}, \text{K}^{-1}$	5,8	5,98	6,16	6,36	6,58	6,79	7,28	7,85	8,52	9,32
$\lg \mu_l$	1,19	1,43	1,69	1,975	2,255	2,8	3,75	5,2	7,0	11,0
$\ln \mu_l$	2,74	3,29	3,89	4,54	5,19	6,44	8,625	11,96	16,1	25,3
$\mu_l, \text{Па}\cdot\text{с}$	15,5	27,0	49,0	94,5	180,0	630,4	5623	$1,59 \cdot 10^5$	10^7	10^{11}

Потім з таблиці 4.1 вибираємо інші чотири значення температури: $T_{i1} = 1400$ °C; $T_{i2} = 1300$ °C; $T_{i3} = 1100$ °C; $T_{i4} = 900$ °C та відповідні їм значення $\ln \mu_l$. Застосовуючи процедуру знаходимо нові значення коефіцієнтів рівняння ФФТ: $A = -8,18$; $B = 10748$ К; $T_0 = 731$ К. Остаточні константи рівняння ФФТ для Підгірнянського базальту визначаємо як середньоарифметичне значення коефіцієнтів A , B і T_0 , отриманих після дворазового застосування процедури. Тоді $A = -7,9$; $B = 10180$ К; $T_0 = 757$ К.

Підставляючи ці значення в рівняння (4.2), одержимо:

$$\ln \mu_l = -7,9 + \frac{10180}{T_l - 757} \quad (4.9)$$

Залежність $\mu_l = f(T_l)$ для розплаву Підгірнянського базальту в інтервалі зміни в'язкості $\mu_l = 10^1 \div 10^{11}$ Па·с має вигляд:

$$\mu_l = 3,7 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{10180}{T_l - 757}\right) \quad (4.10)$$

Очевидно, що три- або чотириразове застосування процедури з іншими значеннями T_i і $\lg \mu_l = f(1/T_l)$ підвищує точність констант рівняння ФФТ.

Аналогічно проводимо процедуру розрахунку констант рівняння ФФТ для Берестовецького базальту. Для проведення розрахунків використовувалася емпірична залежність $\lg \mu_l = f(1/T_l)$, представлена на рисунку 4.1 кривою 5. Дворазове застосування цієї процедури дозволило визначити для Берестовецького базальту значення констант рівняння ФФТ: $A = -7,63$; $B = 8630$ К; $T_0 = 762$ К і представити рівняння ФФТ у вигляді:

$$\ln \mu_l = -7,63 + \frac{8630}{T_l - 762}. \quad (4.11)$$

Залежність в'язкості скломаси від температури для Берестовецького базальту в інтервалі зміни в'язкості $\mu_l = 10^1 \div 10^{11}$ Па·с має вигляд:

$$\mu_l = 4,9 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{8630}{T_l - 762}\right). \quad (4.12)$$

Рівняння (4.10) і (4.12) використовуються в наступних розділах дисертації для аналізу процесів трансформації рідкого розплаву відповідного базальту у тверде волокно в області склування, а також як базові рівняння в моделі динаміки струменя, яка розглядається в розділі 5.

4.2 Визначення температури склування силікатних розплавів при формуванні волокон

В процесі формування волокна при витікання розплаву силікату через фільтру в області склування відбувається перехід скломаси із стану текучої в'язкої рідини в стан твердого тіла. Температура склування T_{gl} вибирається довільно в вузькому інтервалі температур, що визначає цю область. Для визначення T_{gl} при різних

режимах формування неперервних силікатних волокон необхідно розглянути зміни, які відбуваються при цьому в структурі розплаву внаслідок протікання релаксаційних процесів.

4.2.1. Оцінка рівноважної швидкості охолодження скломаси

Тривалість встановлення рівноважної молекулярної структури силікатних розплавів при охолодженні - час релаксації визначається з релаксаційного рівняння Арреніуса:

$$\bar{\tau}_{rel} = \tau_0 \cdot \exp(W/\tilde{R}T_l), \quad (4.13)$$

де $\tilde{R}$ - газова стала; $\tau_0 = \text{const}$ - передекспонентний множник, W - енергія активації подолання молекулами потенційного бар'єру [34; 107; 110; 166].

Релаксаційні процеси в рідині у всьому інтервалі температур пов'язані з в'язкістю даної рідини і тому зміну часу релаксації з температурою можна оцінювати по температурній залежності зміни в'язкості [107; 126]. Для розплавів стекол і базальтів енергія активації W в рівнянні (4.13) тотожна енергії активації в'язкої течії E_μ в рівнянні (4.1) [110; 166]. На підставі цього, порівнюючи праві частини рівнянь (4.1) і (4.13), можна написати співвідношення:

$$\bar{\tau}_{rel} / \mu_l = \tau_0 / \mu_0. \quad (4.14)$$

Енергію активації $W \equiv E_\mu$ в рівнянні (4.13) можна вважати незалежною від температури лише в області високих температур, де система встигає перейти в стан термічної рівноваги [29; 107]. По мірі зниження температури рідини енергія активації W в рівнянні (4.13) помітно зростає [107; 126], так само як і енергія активації в'язкої течії E_μ в рівнянні (4.1). Тому кількісна оцінка часу релаксації розплавів в широкій області температур, яка включає і температуру склування, базується на аналізі експериментальної або теоретичної залежності $\mu_l = f(T_l)$ для цих розплавів в тому ж діапазоні температур. При цьому енергія активації $W(T_l)$ в рівнянні (4.13) тотожна енергії активації в'язкої течії $E_\mu(T_l)$ при відповідній

температурі T_l . Така аналогія дозволяє для підвищення точності розрахунку залежності $\bar{\tau}_{rel} = f(T_l)$ силікатних розплавів у широкому інтервалі зміни T_l застосовувати рівняння ФФТ у формі (4.2) з тими ж самими константами A , B і T_0 , що і при визначенні залежності $\mu_l = f(T_l)$ для цієї ж скломаси.

Успішне застосування цього підходу для аналізу процесів склоутворення з розплавів синтетичних стекол дає підстави стверджувати, що по аналогії з рівняннями (4.1) та (4.8), які описують залежність $\mu_l = f(T_l)$ для високов'язких рідин в широкому інтервалі температур, залежність $\bar{\tau}_{rel} = f(T_l)$ також можна описувати двома тотожними рівняннями: рівнянням Арреніуса у формі (4.13) та рівнянням ФФТ у вигляді:

$$\bar{\tau}_{rel}(T_l) = \tilde{\tau}_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T_l - T_0}\right), \quad (4.15)$$

де $\tilde{\tau}_0 = \text{const}$ - передекспонентний множник, який на відміну від множника $\tilde{\mu}_0$ в рівнянні (4.8) не пов'язаний з константою A рівняння ФФТ у формі (4.2).

Слід зазначити, що для конкретного силікатного матеріалу константи B і T_0 в рівнянні (4.8) і в рівнянні (4.15) мають однакові чисельні значення. Перевага застосування рівняння (4.15) полягає в тому, що параметри B , T_0 і $\tilde{\tau}_0$ є незалежними від температури T_l , тоді як в рівнянні (4.13) параметри W і τ_0 зменшуються по мірі зменшення температури T_l .

Рівняння (4.15) показує зміну з температурою часу релаксації $\bar{\tau}_{rel}$ структури в розплаві силікату. Диференціюючи обидві частини рівняння (4.15), визначимо швидкість зміни $\bar{\tau}_{rel}$ зі зміною температури:

$$\frac{d\bar{\tau}_{rel}}{dT_l} = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T_l - T_0}\right) \cdot \left[-\frac{B}{(T_l - T_0)^2}\right] = -\frac{B \cdot \bar{\tau}_{rel}(T_l)}{(T_l - T_0)^2}. \quad (4.16)$$

Обернену величину $dT_l/d\bar{\tau}_{rel}$ можна розглядати як *рівноважну швидкість охолодження*, при якій в рідині встигає встановитися рівноважна структура. Позначимо рівноважну швидкість охолодження так: $Q_{eq} \equiv (dT_l/d\bar{\tau})_{eq}$. Температурна

залежність рівноважної швидкості охолодження $(dT_l/d\tau)_{eq} = f(T_l)$ є однією з важливих фізичних характеристик розплаву силікату, яка не залежить ні від умов охолодження, ні від будь-яких режимних параметрів процесу. Виходячи з рівняння (4.16) запишемо залежність $(dT_l/d\tau)_{eq} = f(T_l)$ у вигляді:

$$Q_{eq} \equiv \left(\frac{dT}{d\bar{\tau}_{rel}} \right)_{eq} = - \frac{(T_l - T_0)^2}{B \cdot \bar{\tau}_{rel}(T_l)}. \quad (4.17)$$

В цьому рівнянні $\bar{\tau}_{rel}$, в залежності від температури, визначається з рівняння (4.15), а константи B і T_0 в правих частинах (4.15) та (4.17) – це тіж самі константи B і T_0 , що входять в рівняння (4.8), яке описує $\mu_l = f(T_l)$. Отже, для оцінки рівноважної швидкості охолодження розплаву силікату Q_{eq} необхідно одержати аналітичну залежність $\mu_l = f(T_l)$ для цього силікату в наближенні рівняння ФФТ – у формі рівняння (4.8), за процедурою, що наведена в підрозділі 4.1. Тоді для даного розплаву справедливо співвідношення:

$$\frac{\bar{\tau}_{rel}(T_l)}{\mu_l(T_l)} = \frac{\tilde{\tau}_0}{\tilde{\mu}_0} = \text{const}. \quad (4.18)$$

В рівнянні (4.18) невизначеним параметром є $\tilde{\tau}_0 = \text{const}$, а його кількісну оцінку можна провести на основі загальних положень теорії релаксації, згідно з якими одночасно із структурною релаксацією в розплаві відбувається також механічна релаксація. Час механічної релаксації $\bar{\tau}_M$, на протязі якого в'язко-пружне тіло реагує на зовнішню дію, визначається рівнянням Максвелла $\bar{\tau}_M = \frac{\mu_l}{\tilde{G}}$, де $\tilde{G}$ – миттєвий модуль зсуву, який пов'язаний з модулем Юнга K_Y співвідношенням $K_Y = 2\tilde{G}(1 + \chi_{ps})$, де χ_{ps} – коефіцієнт Пуассона, який для неорганічних стекл зазвичай приймають рівним 0,25 [28; 107; 117]. Термін миттєвий модуль зсуву і миттєвий модуль пружності означає, що стосовно до формування силікатних волокон ці величини визначаються при поточній температурі всередині області склування [105]. За даними [139] час механічної релаксації $\bar{\tau}_M$ за змістом і за

величиною можна порівняти з часом структурної релаксації $\bar{\tau}_{rel}$, так що з достатнім ступенем наближення можна прийняти, що $\bar{\tau}_{rel} \approx \bar{\tau}_M$. Таким чином, час структурної релаксації $\bar{\tau}_{rel}$ можна приблизно оцінити за формулою:

$$\bar{\tau}_{rel} \approx \frac{\mu_l}{G} = 2(1 + \chi_{Ps}) \frac{\mu_l}{K_Y} = \frac{2,5 \cdot \mu_l}{K_Y}. \quad (4.19)$$

Проведемо оцінку параметра $\tilde{\tau}_0$ в рівнянні (4.15). Підставляючи в рівняння (4.18) значення $\bar{\tau}_{rel}$ з рівняння (4.19) напишемо:

$$\tilde{\tau}_0 = \tilde{\mu}_0 \bar{\tau}_{rel} / \mu_l = 2,5 \cdot \tilde{\mu}_0 / K_Y. \quad (4.20)$$

Використовуючи наведене в таблиці 2.8 значення модуля Юнга для волокна Підгірнянського базальту $K_Y \approx 81$ ГПа і значення $\tilde{\mu}_0 = 3,7 \cdot 10^{-4}$ Па·с з рівняння (4.10), знаходимо значення множника $\tilde{\tau}_0$:

$$\tilde{\tau}_0 = 2,5 \cdot \tilde{\mu}_0 / K_Y = 1,15 \cdot 10^{-14} \text{ с} \quad (4.21)$$

Підставляючи це значення в рівняння (4.15), в якому константи B і T_0 беруться з рівняння (4.10), отримаємо залежність часу релаксації від температури для скломаси Підгірнянського базальту у вигляді:

$$\bar{\tau}_{rel} = 1,15 \cdot 10^{-14} \cdot \exp\left(\frac{10180}{T_l - 757}\right) \quad (4.22)$$

Аналогічні розрахунки, проведені за зазначеною процедурою для Берестовецького базальту, дозволили знайти передекспонентний множник $\tilde{\tau}_0$ для цього базальту в наближенні рівняння ФФТ. Підставляючи з таблиці 2.8 значення модуля Юнга для Берестовецького базальту $K_Y = 84$ ГПа і значення $\tilde{\mu}_0 = 4,9 \cdot 10^{-4}$ Па·с з рівняння (4.12), знаходимо значення множника $\tilde{\tau}_0$:

$$\tilde{\tau}_0 = 2,5 \cdot \tilde{\mu}_0 / K_Y = 1,46 \cdot 10^{-14} \text{ с}. \quad (4.23)$$

Підставляючи це значення $\tilde{\tau}_0$ в рівняння (4.15), в якому константи B і T_0 беруться з рівняння (4.12), отримаємо залежність часу релаксації від температури для скломаси Берестовецького базальту у вигляді:

$$\bar{\tau}_{rel} = 1,46 \cdot 10^{-14} \cdot \exp\left(\frac{8630}{T_l - 762}\right). \quad (4.24)$$

Підставляючи значення $\bar{\tau}_{rel}$ з рівняння (4.22) в (4.17) можемо оцінити рівноважну швидкість охолодження для скломаси Підгірнянського базальту. Аналогічно використовуючи значення $\bar{\tau}_{rel}$ з рівняння (4.24) знаходимо Q_{eq} для скломаси Берестовецького базальту.

З врахуванням рівнянь (4.15) і (4.20) запишемо рівняння (4.17) для залежності $Q_{eq} = f(T_l)$ в загальному вигляді:

$$Q_{eq} = -\frac{(T_l - T_0)^2}{B \bar{\tau}_{rel}(T_l)} = -\frac{K_Y}{2,5B\tilde{\mu}_0} \frac{(T_l - T_0)^2}{\exp[B/(T_l - T_0)]}. \quad (4.25)$$

Таким чином, для будь-якого силікату скла, за рівняннями (4.2) і (4.25) і вищезазначеній процедурі можемо знайти залежність $Q_{eq} = f(T_l)$.

4.2.2. Розрахунок реальної швидкості охолодження краплі скломаси.

Оцінка температури склування.

Експериментальне визначення температури склування силікатних розплавів різними методами вимірювання обмежено виключно масивними стеклами і пов'язано з певними труднощами [119; 269; 272; 275].

В даному підрозділі розглядається метод оцінки температури склування в різних за об'ємом розплавах силікатів в процесі охолодження. Для визначення температури склування за цим методом достатньо інформації про температурні залежності густини і теплоємності досліджуваної скломаси. Для силікатних розплавів і стекол, включаючи базальтові, ці дані приведені в підрозділах 1.7 та 2.4.

Розглянемо сферичну краплю рідкого розплаву базальту з температурою T_l і радіусом R_{dr} , яка підвішена на термопарі в повітрі з температурою T_a . Завдяки різниці температур $\Delta T_l = T_l - T_a$ крапля охолоджується, в залежності від значення числа Нуссельта (Nu) для конвективного теплообміну на границі розплав-повітря, і її температура зменшується. Швидкість зміни температури краплі описується рівнянням [165; 269]:

$$Q_{dr} \equiv \left(\frac{dT_l}{d\tau} \right)_{dr} = - \frac{3\lambda_a (T_l - T_a)}{2\rho_l c_l R_{dr}^2} \text{Nu}. \quad (4.26)$$

В процесі охолодження краплі теплофізичні параметри базальту ρ_l , c_l , теплопровідність повітря λ_a , число Nu і радіус краплі R_{dr} вважаються постійними. Тоді, якщо ввести позначення $3\lambda_a \cdot \text{Nu} / (2\rho_l c_l R_{dr}^2) = k = \text{const}$, то рівняння (4.26) матиме такий вигляд:

$$\left(\frac{dT_l}{d\tau} \right)_{dr} = -k(T_l - T_a). \quad (4.27)$$

Отже, швидкість охолодження краплі в повітрі, в першому наближенні, прямо пропорційна температурі краплі $T_l(\tau)$ і графічна залежність $dT_l/d\tau = f(T_l)$ при заданому значенні T_a є лінійною функцією.

При високих температурах розплаву швидкість охолодження скломаси $(dT_l/d\tau)_{dr} \ll (dT_l/d\tau)_{eq}$. Зміна молекулярної структури розплаву, що пов'язана з незначною зміною його температури, швидко стає рівноважною. В області низьких температур розплаву реальна швидкість його охолодження Q_{dr} , починаючи з температури T_{gl1} , стає вищою, ніж рівноважна швидкість охолодження Q_{eq} . За цих умов зміна структури відстає від зміни температури й структура перестає бути рівноважною. Перетинання кривих $(dT_l/d\tau)_{dr}$ і $(dT_l/d\tau)_{eq}$ визначає верхню границю області склування T_{gl1} , яка і буде температурою склування T_{gl} .

4.2.3. Процедура розрахунку температури склування досліджуваних базальтів в залежності від швидкості охолодження

Розрахунок температури склування краплі розплаву базальту, в залежності від швидкості його охолодження о, проводиться за такою процедурою.

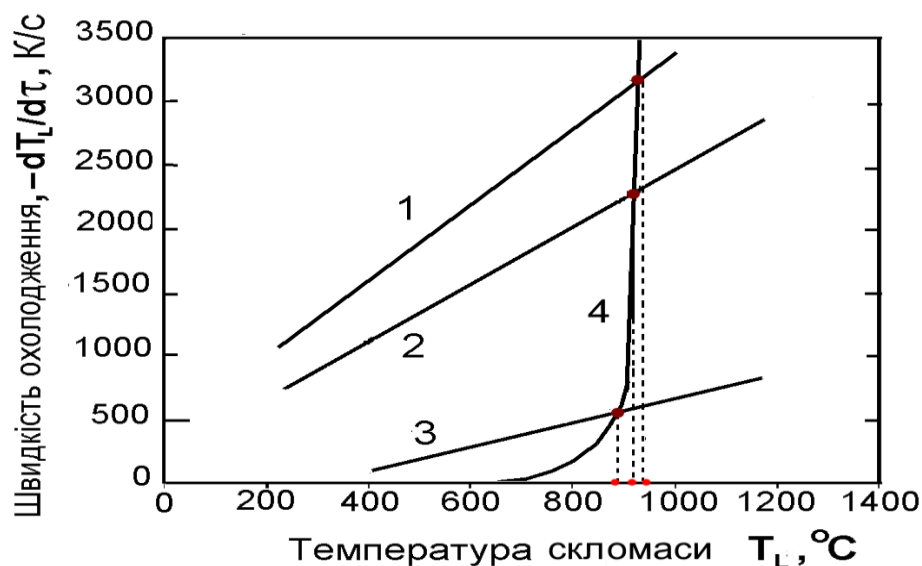
1. З рівняння (4.17) визначаємо $Q_{eq} = (dT_l/d\tau)_{eq}$ для розплаву даного базальту.

Параметр $\bar{\tau}_{rel}$ в рівнянні (4.17) розраховується з рівняння (4.22) для Підгірнянського базальту, або з рівняння (4.24) – для Берестовецького.

2. З рівняння (4.26) розраховуємо дійсну швидкість охолодження краплі розплаву $(dT_l/d\tau)_{dr}$ при заданому значенні R_{dr} , використовуючи значення ρ_l і c_l розплаву базальту при T_{l0} , а також аналітичну залежність $\lambda_a = f(T_a)$, отриману з табличних даних. При охолодженні краплі в нерухомому повітрі $Nu = 2$.

3. Представляємо визначені залежності $(dT_l/d\tau)_{eq} = f(T_l)$ і $(dT_l/d\tau)_{dr} = f(T_l)$ у графічній формі. Точка перетину кривих $(dT_l/d\tau)_{eq} = f(T_l)$ і $(dT_l/d\tau)_{dr} = f(T_l)$ визначає температуру склування T_{gl} досліджуваного базальту.

На рис. 4.2 наведено приклад розрахунку за зазначеною процедурою температури склування T_{gl} розплаву Підгірнянського базальту при трьох швидкостях охолодження $(dT_l/d\tau)_{dr}$, які відповідають трьом різним значенням R_{dr} : $R_{dr1} = 90$ мкм, $R_{dr2} = 110$ мкм й $R_{dr3} = 220$ мкм. Розрахунки проведено для розплаву з початковою температурою $T_{l0} = 1450$ °С при температурі повітря $T_a = 20$ °С.



1 - $R_{dr} = 90$ мкм; 2 - $R_{dr} = 110$ мкм; 3 - $R_{dr} = 220$ мкм; 4 - $Q_{eq} = f(T_l)$

Рис. 4.2 – Залежності від температури скломаси рівноважної швидкості охолодження і дійсної швидкості охолодження краплі розплаву Підгірнянського базальту радіусом R_{dr} . Оцінка температури склування.

Згідно з рівнянням (4.26) швидкість охолодження краплі $(d\bar{T}_l/d\tau)_{dr}$ тим вище, чим менший її радіус R_{dr} . Пунктирними лініями на температурній шкалі показані значення температур склування T_{gl} для трьох значень швидкості охолодження $Q_{dr} \equiv (dT_l/d\tau)_{dr}$. З рис. 4.2 видно, що чим вище швидкість охолодження розплаву, тим вище температура склування T_{gl} . Як видно з рис. 4.2, при зниженні температури T_l величина рівноважної швидкості охолодження Q_{eq} надзвичайно різко спадає за експоненційним законом, а дійсна швидкість охолодження Q_{dr} повільно зменшується за лінійним законом.

Швидкість охолодження краплі розплаву Q_{dr} можна змінювати, як за рахунок зміни радіуса R_{dr} , так і шляхом обдування краплі потоком повітря, що інтенсифікує теплообмін краплі з газовим середовищем. Вплив інтенсивності обдування краплі на швидкість її охолодження визначається числом Nu , яке обчислюється за відомими формулами для різних режимів обдування [168; 269].

Цей метод визначення температури склування при високих швидкостях охолодження розплавів запропоновано нами в роботі [276], а результати розрахунків T_{gl} за даною процедурою використовуються при аналізі процесу волокноутворення базальтових неперервних волокон.

4.2.4. Результати розрахунку температури склування досліджуваних базальтів в залежності від швидкості охолодження

У табл. 4.2 наведено результати розрахунку T_{gl} крапель розплавів Підгірнянського і Берестовецького базальтів в залежності від швидкості охолодження $Q_{dr} \equiv (dT_l/d\tau)_{dr}$. Розрахунки проведено за рівнянням (4.26) при $Nu = 2$ і різних значеннях R_{dr} при відповідних значеннях густини ρ_l і теплоємності c_l кожного з модельних базальтів.

Таблиця 4.2 - Розрахункові залежності температури склування крапель розплаву Підгірнянського і Берестовецького базальтів від швидкості їх охолодження

R_{dr} , мкм	Підгірнянський базальт				Берестовецький базальт			
	Q_{dr} , К/с	T_{gl} , °C	$1/T_{gl}$, $10^{-4}, K^{-1}$	$\lg(Q_{dr})$	Q_{dr} , К/с	T_{gl} , °C	$1/T_{gl}$, $10^{-4}, K^{-1}$	$\lg(Q_{dr})$
1	$2,43 \cdot 10^7$	1137	7,09	7,38	$2,34 \cdot 10^7$	1058	7,56	7,37
5	$9,72 \cdot 10^5$	1034	7,65	6,0	$9,35 \cdot 10^5$	958	8,12	5,97
10	$2,43 \cdot 10^5$	999	7,86	5,38	$2,34 \cdot 10^5$	928	8,33	5,37
25	$0,39 \cdot 10^5$	960	8,12	4,6	$0,37 \cdot 10^5$	892	8,58	4,57
50	$9,72 \cdot 10^3$	933	8,29	4,0	$9,35 \cdot 10^3$	868	8,76	3,97
100	$2,43 \cdot 10^3$	910	8,45	3,38	$2,34 \cdot 10^3$	848	8,92	3,37
250	390	883	8,65	2,6	374	823	9,12	2,57
500	97,2	865	8,79	2,0	93	808	9,25	1,97
1000	24,3	849	8,92	1,38	23	793	9,35	1,37
$2,2 \cdot 10^4$	0,05	790	9,4	-1,3	0,05	740	9,86	-1,3

Початкова температура розплаву $T_{l0} = 1450$ °C, температура повітря $T_a = 20$ °C. Згідно з рівнянням (4.26) із зменшенням R_{dr} швидкість охолодження краплі $(dT_l/d\tau)_{dr}$ зростає по квадратичному закону. З таблиці 4.2 видно, що при зменшенні R_{dr} від 1 мм до 1 мкм для розплавів обох базальтів $(dT_l/d\tau)_{dr}$ зростає на 6 порядків. З підвищенням $(dT_l/d\tau)_{dr}$ температура склування T_{gl} збільшується приблизно на 250-300 °C.

В таблиці 4.2 для кожного значення T_{gl} наведені відповідні величини обернених температур $1/T_{gl}$, а для кожного значення швидкості охолодження $Q_{dr}(R_{dr})$ представлені величини їх логарифмів $\lg Q_{dr}$. Результати розрахунку показують, що для обох досліджуваних базальтів залежність $1/T_{gl} = f(\lg Q_{dr})$,

отримана по запропонованій процедурі, носить лінійний характер. Для Берестовецького базальту ця залежність має такий вигляд:

$$1/T_{gl} = 9,65 \cdot 10^{-4} - 0,264 \cdot 10^{-4} \lg Q_{dr}. \quad (4.28)$$

Для Підгірнянського базальту, відповідно:

$$1/T_{gl} = 9,2 \cdot 10^{-4} - 0,250 \cdot 10^{-4} C_2 \lg Q_{dr}. \quad (4.29)$$

На підставі цих співвідношень запишемо залежність $T_{gl} = f(\lg Q_{dr})$ для Берестовецького базальту у вигляді:

$$T_{gl} = \frac{1}{9,65 \cdot 10^{-4} (1 - 0,0274 \cdot \lg Q_{dr})}. \quad (4.30)$$

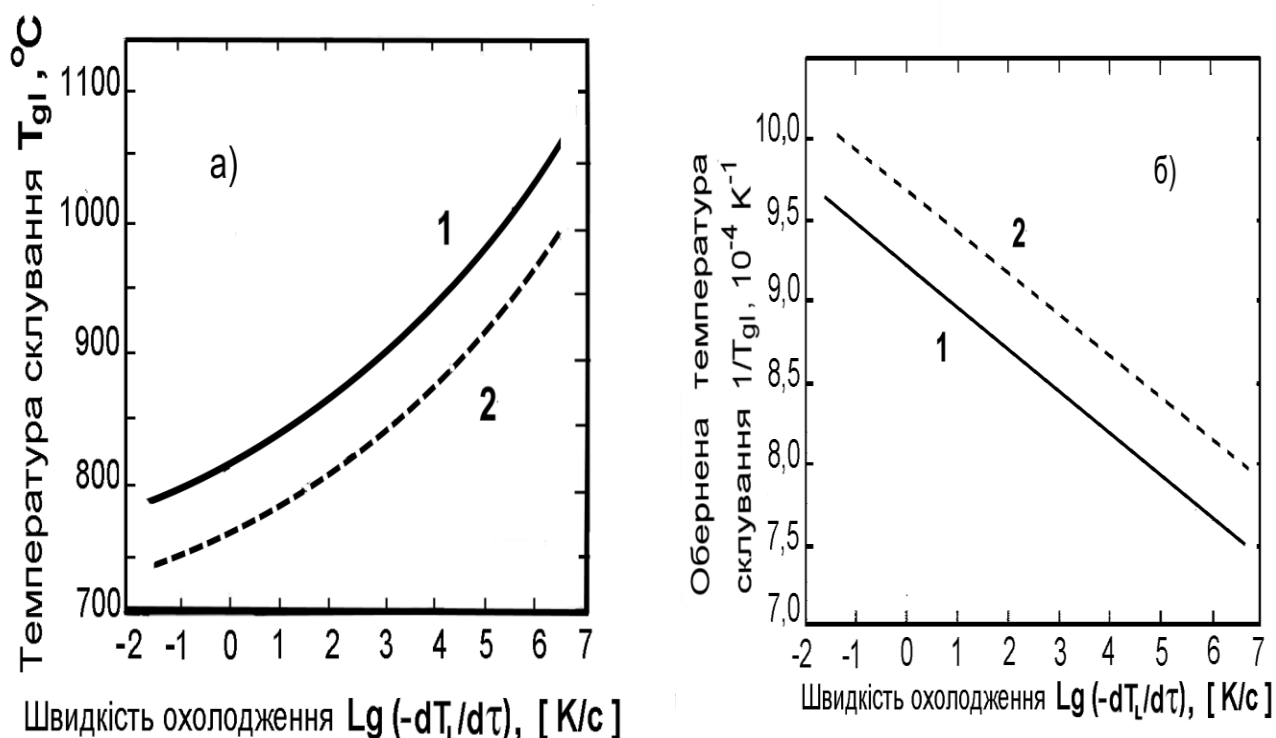
Для Підгірнянського базальту ця залежність має такий вигляд:

$$T_{gl} = \frac{1}{9,2 \cdot 10^{-4} (1 - 0,0272 \cdot \lg Q_{dr})}. \quad (4.31)$$

На рисунку 4.3, а представлено залежності $T_{gl} = f(\lg Q_{dr})$ для розплавів Підгірнянського й Берестовецького базальтів, розраховані відповідно до (4.30) і (4.31). На рис. 4.3, б показані розраховані по формулам (4.28) і (4.29) залежності величини оберненої температури склування розплавів модельних базальтів від логарифма швидкості охолодження. Отримані залежності температури склування розплавів модельних базальтів від швидкості їх охолодження (4.30) і (4.31) добре погоджуються з відомою аналогічною залежністю для синтезованих силікатних стекол, яка одержана вперше Бартенєвим [127-129] і має такий вигляд:

$$T_{gl} = \frac{1}{C_1 (1 - 0,03 \lg Q_{dr})}, \quad (4.32)$$

де C_1 - константа, що залежить від природи і структури скла.



1 – Підгірнянський; 2 - Берестовецький 1 - Підгірнянський, 2 - Берестовецький.

Рис.4.3 - Залежності температури склування (а) та оберненої температури склування (б) від швидкості охолодження розплавів базальтів

4.3. Реологічний стан скломаси в зоні склування

Для розуміння надзвичайно складного механізму переходу рідкої скломаси в в'язко-пружний, а потім у твердий стан, необхідно вивчити закономірності фізичних явищ і кінетику сукупності складних взаємозалежних процесів, які протікають у дуже вузькій області склування за надзвичайно короткий час.

При формуванні безперервних силікатних волокон розплав можна трактувати як текучу ньютонівську рідину лише усередині фільєри й поблизу виходу з фільєри - у верхній частині луковиці. В нижній частині луковиці, при наближенні до області склування рівняння руху для в'язкої рідини у формі рівняння Нав'є-Стокса стає непридатним і рідкий розплав плавно переходить у стан в'язко-пружного

середовища. На виході із цієї області витягується вже тверде волокно, яке описується рівнянням Гука.

Для опису перетворення струменя розплаву зі стану ньютонівської рідини в стан в'язко-пружного середовища й потім у стан твердого тіла слід скористатися основними законами реології. Для аналізу поведінки в'язко-пружних середовищ встановлено два відмінних один від одного реологічних закони, що відповідають двом різним підходам до визначення спільної дії пружності й в'язкості середовища.

Реологічний закон Максвелла, в якому розглядається деформація речовини внаслідок послідовної дії в'язкості й пружності, описується рівнянням

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = \frac{1}{K_{el}} \frac{dp_{str}}{d\tau} + \frac{p_{\mu}}{\mu_l} \quad (4.33)$$

де $\varepsilon = \Delta l / l$ - деформація тіла при його односторонньому розтягуванні (стисненні);

p_{str} - пружне напруження; p_{μ} - напруження в'язких сил.

Середовище, яке описує рівняння Максвелла, називають в'язко-пружною пластичною рідиною. Рівняння Максвелла визначається сумою швидкостей пружної й в'язкої деформації. При навантаженні «тіло Максвелла» миттєво деформується за законом Гука, а потім повільно необоротно тече. Незважаючи на спроби застосування рівняння Максвелла у формі (4.33) для аналізу в'язко-пружного стану розплавів неорганічних стекол, зокрема і в процесі формування волокон, цей підхід не можна вважати плідним [105; 107; 139-141; 245]. В'язко-пружне Максвелловське середовище, по визначенню, є пластичним і під дією постійного навантаження набуває властивості необмеженої текучості. Але силікатні стекла й базальти ні при якій температурі не є пластичними [1; 107; 121; 124-126].

Реологічний закон Кельвіна-Фойхта описує деформацію в'язко-пружного непластичного тіла, яке прийнято називати в'язко-пружним твердим тілом [136]. При навантаженні таке тіло деформується наскільки дозволяє його пружність і з такою швидкістю, з якою дозволяє його в'язкість. При будь-якому навантаженні швидкість деформації зрештою стає рівною нулю і тіло деформується тільки до певної величини. У рівнянні Кельвіна-Фойхта діюче розтягуюче напруження представляється сумою пружної й в'язкої напруги:

$$p_{str} = K_{el} \cdot \varepsilon - \mu_l \left(\frac{dv}{dz} \right), \quad (4.34)$$

де ε - деформація тіла; p_{str} - прикладене напруження.

З рівняння (4.34) випливає, що у відсутності K_{el} рівняння зводиться до рівняння Ньютона для в'язкої рідини, $p_{str} = -\mu_l \left(\frac{dv}{dz} \right)$, а у відсутності в'язкості - до рівняння Гука для пружного твердого тіла $p_{str} = K_{el} \cdot \varepsilon$. В області склування рівняння Кельвіна-Фойхта коректно описує поведінку непластичного в'язко-пружного середовища, що відповідає властивостям розплавів силікатів.

Рівняння Кельвіна-Фойхта у формі (4.34) використовується в розділі 5 дисертації в системі рівнянь моделі для опису реологічного поведіння скломаси при її перетворенні зі стану в'язкої пружної рідини в стан твердого волокна.

Слід зазначити ще одну важливу обставину, що стосується реологічного поведіння скломаси в зоні склування в процесі формування волокна. У реологічних рівняннях Максвелла, Кельвіна-Фойхта й інших процес деформації в'язкого пружного тіла розглядається в ізотермічних умовах. Значення модуля пружності K_{el} і в'язкості μ_l вважаються заданими і постійними протягом усього процесу. В умовах формування волокна температура скломаси різко знижується, що веде до аномально швидкого зростання величин в'язкості й ефективного модуля пружності. Довжина зони склування не перевищує 1 мкм, а розплав перебуває в зоні склування протягом часу порядку мкс. За цей час його температура знижується на 20-30 °C і, на відміну від класичних реологічних рівнянь Максвелла або Кельвіна-Фойхта, коефіцієнти K_{el} й μ_l , що входять у рівняння (4.33) та (4.34) не є константами. Тому застосування наведених вище реологічних рівнянь дозволяє зробити тільки якісну оцінку процесу перетворення текучої скломаси у тверде волокно в зоні склування.

4.4. Висновки по розділу 4

1. Запропоновано алгоритм екстраполяції в'язкості базальтових розплавів в область низьких температур на основі відомих експериментальних даних по в'язкості високотемпературних розплавів синтетичних стекл з використанням рівняння Фогеля-Фульчера-Таммана (рівняння ФФТ).
2. Для оцінки температурної залежності в'язкості розплавів модельних базальтів у широкому інтервалі температур – від температури $T_{\text{вгк}}$ до температури склування T_{gl} застосовано процедуру розрахунку коефіцієнтів рівняння ФФТ.
3. Стосовно до аналізу умов переходу скломаси базальту із стану в'язкої рідини у твердий склообразний стан розглянуто закономірності структурної релаксації в розплавах залежності від швидкості охолодження.
4. Застосовано і аналітично обґрунтовано припущення про симбатний зв'язок між температурними залежностями характерного часу структурної релаксації в аморфному розплаві і в'язкості розплаву.
5. Отримано рівняння для оцінки часу структурної релаксації в скломасі модельних базальтів у температурному інтервалі формування волокон.
6. Запропоновано процедуру розрахунку температури склування силікатних розплавів в залежності від швидкості охолодження, що дозволяє апріорі оцінити температуру склування даного розплаву на основі даних про його теплофізичні властивості при різних температурах.
7. Отримано рівняння для оцінки температури склування розплавів модельних базальтів в залежності від швидкості охолодження.
8. Показано, що перехід скломаси зі стану текучої рідини в стан в'язко-пружного тіла й у твердий стан у вузькій температурній області склування можна описувати в рамках реологічної моделі Кельвіна-Фойхта.

РОЗДІЛ 5

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ НЕПЕРЕРВНИХ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН

5.1 Основні положення моделі

В цьому розділі розглядається математична модель, що описує стаціонарне витікання струменя розплаву силікатного скла з фільтри з урахуванням теплообміну з навколишнім повітрям і перетворення в'язкої скломаси в тверде тонке волокно, яке рухається під дією сили натягу з боку намотуючого пристрою. Визначається форма струменя і розподіл швидкості, температури, в'язкості і напруги по довжині струменя. Особлива увага в моделі приділяється розподілу температури в струмені і особливості теплообміну струменя з навколишнім повітрям, оскільки, як показано вище, міцність скляних і базальтових волокон в значній мірі визначається швидкістю їх охолодження в процесі формування.

Розробка даної математичної моделі проводилася з урахуванням результатів експериментальних і аналітичних досліджень, представлених в попередніх розділах роботи, а також на основі критичного аналізу існуючих моделей формування безперервних силікатних волокон, що наведений в розділі 1.

При розробці моделі прийняті наступні припущення.

1. Розплав починаючи від виходу з печі та з фільтри і до початку процесу склування розглядаються як в'язка нестислива ньютонівська рідина, що описується рівнянням Нав'є – Стокса.

2. Течія струменя розплаву вважається осесиметричною. Рівняння руху струменя описується в 1-D наближенні, з урахуванням лише аксіальної складової швидкості розплаву $\vec{v}_j(z)$.

3. Розподіл температури в струмені описується в 2-D наближенні з урахуванням як аксіальної, так і радіальної складових зміни температури $T_j(z, r)$.

4. Густина ρ_l , теплопровідність λ_l і теплоємність C_l розплаву по всій довжині струменя приймаються постійними, незалежними від температури.

5. Охолодження розплаву в струмені здійснюється за рахунок конвективного, кондуктивного та радіаційного теплообміну поверхні струменя з навколишнім повітрям.

6. Сила натягу з боку намотувальної бобіни F_{str} постійна по всій довжині струменя.

7. Впливом гравітаційних сил і силою тертя струменя з повітрям можна знехтувати.

8. При підході до зони склування розплав монотонно переходить зі стану в'язкої ньютонівської рідини в стан в'язко-пружної рідини (тіла).

9. В зоні склування, в процесі твердіння, скло маса монотонно переходить зі стану в'язко-пружної рідини в стан пружного твердого тіла – сформованого волокна.

Припущення 1-7, з наведених вище, вважаються загальноприйнятими у сучасних моделях формування волокон, причому припущення 1 є принциповими для моделей формування силікатних волокон. Друге припущення, в частині про осесиметричність течії, також є принциповим, а стосовно одномірності течії - відсутності радіальної складової швидкості струменя ($v_r = 0$) – суттєво полегшує постановку моделі і розрахунки без суттєвого зменшення точності. Припущення 3 пов'язане з тим, що в широкому інтервалі температур, значення густини розплавів скла ρ_l змінюється незначно, а вплив температури на значення теплопровідності і теплоємності силікатних розплавів значно менший ніж на в'язкість. Припущення 7 часто приймається в багатьох моделях і пояснюється різною спрямованістю і малою величиною цих сил.

Припущення 8 та 9 є принциповими положеннями даної математичної моделі, які відсутні в інших відомих моделях.

З врахуванням цих припущень, далі буде представлена система основних рівнянь математичної моделі формування неперервного волокна.

5.1.1. Базові рівняння моделі.

Система основних рівнянь моделі включає рівняння руху, рівняння енергії та рівняння нерозривності. Оскільки течія струменя є осесиметричною, рівняння записуються в циліндричній системі координат з аксіальною координатою z і радіальною координатою r . Початок координати z лежить в площині вихідного перерізу фільтри. Початок координати r знаходиться на осевій лінії струменя.

Стаціонарна одномірна течія в'язкої нестисливої рідини в напрямку z описується рівнянням Нав'є-Стокса:

$$\rho_l v_z \frac{dv_z}{dz} = -\frac{dp}{dz} + \mu_l \frac{d^2 v_z}{dz^2} + \rho_l g. \quad (5.1)$$

Це рівняння вирішується спільно з рівнянням нерозривності:

$$\rho_l v_j(z) \cdot \pi R_j^2(z) = G_m = \text{const} \quad (5.2)$$

Рівняння енергії в циліндричній системі координат представимо у вигляді

$$\rho_l c_l v_z \frac{\partial T_l}{\partial z} = \lambda_l \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_l}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T_l}{\partial z^2} \right]. \quad (5.3)$$

5.2. Аналіз компонентів рівняння руху

В загальному випадку у будь-якому поперечному перерізі струменя на елемент розплаву в напрямку z діють наступні сили: капілярна сила F_σ , в'язка сила F_μ , сила тертя на границі струменя з повітрям F_{fr} , гравітаційна сила F_g і сила натягу F_{str} з боку намотуючого пристрою (бобіни).

Сили F_{str} і F_g діють в напрямку вектора швидкості $\vec{v}_z$ і прискорюють течію рідини, а гальмуючі сили F_σ , F_μ і F_{fr} діють в протилежному напрямку. Течія

розплаву буде стаціонарною, якщо в будь-якому перетині струменя сума всіх сил, що діють на рідину, дорівнює нулю.

$$F_{\sigma} + F_{\mu} + F_{fr} - F_g - F_{str} = 0. \quad (5.4)$$

Враховуючи припущення 7 даної моделі рівняння (5.4) запишемо так

$$F_{\sigma} + F_{\mu} - F_{str} = 0 \quad (5.5)$$

У перерізі струменя з площею $S_j(z) = \pi R_j^2(z)$ величини тиску p_i , які зумовлені дією кожної з цих сил $F_i(z)$, можна представити як $p_i = F_i(z)/S_j(z)$. Тоді

$$p_{str} = p_{\sigma} + p_{\mu}, \quad (5.6)$$

де $p_{\sigma} = 2\sigma/R_j(z)$ - капілярний тиск; $p_{\mu} = -\mu_l [dv_j(z)/dz]$ - нормальна напруга в'язкості; $p_{str}(z) = F_{str}(z)/\pi R_j^2(z)$ - напруга, що виникає в волокні під дією сили витягування. Градієнти кожного з цих тисків, що визначають переміщення рідини в перерізі z , містяться в правій частині рівняння руху (5.1), яке можна переписати у вигляді:

$$\rho v_z \frac{dv_z}{dz} = -\frac{dp_{str}}{dz} - \frac{dp_{\sigma}}{dz} + \mu_l \frac{d^2 v_z}{dz^2}. \quad (5.7)$$

Розглянемо кожний з компонентів в правій частині рівняння (5.7).

5.2.1. Напруга витягування волокна.

У моделі прийнято, що витягувальна сила F_{str} не залежить від координати z . Величина напруги у волокні $p_{str} = F_{str}/\pi R_j^2(z)$ зростає з відстанню z , відповідно до зменшення радіусу $R_j(z)$. Градієнт напруги dp_{str}/dz визначаємо з рівняння:

$$\frac{dp_{str}}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\frac{F_{str}}{\pi R_j^2} \right) = -\frac{2F_{str}}{\pi R_j^3(z)} \frac{dR_j}{dz} \quad (5.8)$$

Враховуючи рівняння нерозривності (5.2) представимо рівняння (5.8) у вигляді:

$$\frac{dp_{str}}{dz} = -\frac{F_s \rho}{G_m} \cdot \frac{dv_z}{dz}. \quad (5.9)$$

5.2.2. Капілярний тиск.

В зоні луковиці, де розплав ще розглядається як рідина з відомим поверхневим натягом $\sigma = f(T_l(z))$, розтягнення струменя можна трактувати як розтягнення циліндра постійного об'єму. Через будь-який перетин струменя з координатою z в одиницю часу проходить однаковий об'єм рідини в формі циліндра.

Зміну форми струменя розплаву в процесі формування можна розглядати як розтягнення циліндра з постійним об'ємом $V = S_z(z) \cdot h(z) = \text{const}$, $h(z)$ - висота циліндра, $S_z(z) = \pi R_j^2(z)$ - площа його основи. Площа бічної поверхні циліндра $S_r = 2\pi R_j(z) \cdot h(z)$ пов'язана з його об'ємом співвідношенням $S_r = 2V/R_j(z)$

Коефіцієнт поверхневого натягу рідини σ визначається як вільна енергія міжфазної поверхні E_σ , віднесена до одиниці площі поверхні S_z . Капілярний тиск рідини p_σ визначається відношенням величини вільної енергії поверхні до об'єму системи $p_\sigma = E_\sigma/V = \sigma \cdot S_r/V$.

Підставляючи в це рівняння значення $S_r = 2 \cdot V/R_j(z)$, визначимо величину капілярного тиску в струмені розплаву на відстані z від філь'єри:

$$p_\sigma(z) = \frac{2\sigma}{R_j(z)} \quad (5.10)$$

З урахуванням рівняння (5.2) градієнт капілярного тиску dp_σ/dz можна представити у вигляді залежностей від радіуса R_j і від швидкості v_j струменя

$$\frac{dp_\sigma}{dz} = -\frac{2\sigma}{R_j^2(z)} \frac{dR_j}{dz} = \frac{\sigma}{R_j v_z} \frac{dv_z}{dz}. \quad (5.11)$$

Зі зменшенням радіусу струменя капілярний тиск зростає.

5.2.3 В'язка напруга деформації

В рівнянні руху (5.6) член $\mu_l(d^2v_z/dz^2)$ визначає градієнт нормальної в'язкої напруги по координаті z . Оскільки в'язкість скломаси залежить від температури, рівняння руху (5.6) слід вирішувати спільно з рівнянням енергії (5.3). В даній моделі залежність від температури в'язкості розплавів модельних базальтів в широкому інтервалі зміни температури описується рівняннями (4.10) і (4.12).

В моделі температура розплаву $T_l = f(z, r)$. Зміна в'язкості розплаву по довжині струменя $\mu_l(z)$ розраховується по усередненій по перетину температурі $\bar{T}_l(z)$.

5.3. Дія пружної напруги в області склування.

Згідно рівнянню (5.7) рух елемента скломаси відбувається під сумарною дією витягувальної напруги p_{str} , нормальної в'язкої напруги p_μ і капілярного тиску p_σ . Витягуюча напруга p_{str} компенсує спільну дію протилежно спрямованих в'язкої і капілярної напруг, що забезпечує стаціонарність процесу витягування волокна. Враховуючи, що $p_\mu = -\mu_l(dv_j/dz)$, перепишемо рівність (5.6) у вигляді:

$$p_{str} = p_\sigma - \mu_l \left(\frac{dv_j}{dz} \right). \quad (5.12)$$

У цьому рівнянні капілярний тиск $p_\sigma = 2\sigma/R_j$ відіграє роль пружної напруги, яке протидіє розтягувальній нарузі p_{str} . При деформації елемента струменя розплаву в стані текучої рідини змінюється лише тільки його форма, а об'єм залишається постійним. Як показано в підрозділі 4.3. при розтягуючій деформації елемента струменя пружна напруга $p_\sigma = F_\sigma/S_z$ зростає завдяки зменшенню площі поверхні поперечного перерізу S_z . Як впливає з рівняння (5.11), градієнт пружної напруги в елементі розплаву dp_σ/dz пропорційний $-dR_j/dz$. У міру того, як

радіус струменя в нижній частині луковиці наближається по асимптоті до значення радіуса волокна $R_j(z) \rightarrow R_g$ і $dR_j/dz \rightarrow 0$, величина $p_\sigma = 2\sigma/R_j$ наближається по асимптоті до максимального значення $p_{\sigma \max} = 2\sigma/R_g$, а $dp_\sigma/dz \rightarrow 0$.

На цій стадії процесу рідкий розплав переходить в стан в'язко-пружного тіла. При деформації струменя скломаси в такому реологічному стані під дією розтягуючої сили зменшується роль капілярного тиску як пружної напруги і зростає роль модуля пружності K_{el} в якості пружної напруги. Як показано в підрозділі 4.3, в'язкопружний стан речовини можна описати рівнянням Кельвіна-Фойхта в формі:

$$p_{str} = K_{el} \cdot \varepsilon - \mu_l \left(\frac{dv}{dz} \right). \quad (5.13)$$

Порівняння рівнянь (5.12) і (5.13) показує їх формальну ідентичність. У стані текучої рідини пружна дія скломаси визначається пружною напругою $p_\sigma = 2\sigma/R_j$, а в стані в'язко-пружного тіла - пружною напругою Гука $p_{el} = K_{el} \cdot \varepsilon$. В зоні склування існує певний вузький часовий і просторовий інтервал, де діють обидва чинники.

Знайдемо аналітичний вираз для визначення градієнта пружної напруги dp_{el}/dz в залежності від відстані z .

У законі Кельвіна-Фойхта або в законі Гука дія пружної напруги при односторонньому розтягуванні - стисненні визначається за формулою $p_{el} = K_{el} \varepsilon$, де K_{el} - модуль Юнга; ε - деформація. Градієнт пружної напруги по довжині струменя $dp_{el}/dz = K_{el} \cdot d\varepsilon/dz$. Похідну $d\varepsilon/dz$ в цьому рівнянні розраховуємо за формулою

Похідну $d\varepsilon/dz$ розраховуємо за формулою

$$\frac{d\varepsilon}{dz} = \frac{d\varepsilon}{d\tau} \cdot \frac{d\tau}{dz} = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dz}. \quad (5.14)$$

При виведенні цієї формули використано відоме в реології співвідношення для деформування твердого тіла - $d\varepsilon/d\tau = dv/dz$. З урахуванням формули (5.14) і

рівняння нерозривності (5.2) градієнт пружної напруги по довжині струменя можна представити у вигляді залежностей від швидкості v_j та від радіуса R_j струменя

$$\frac{dp_{el}}{dz} = \frac{K_{el}}{v_j} \cdot \frac{dv_j}{dz} = \frac{K_{el}}{\pi R_j \rho_l} \frac{dR_j}{dz} \quad (5.15)$$

Таким чином, градієнт пружної напруги в рідкому розплаві у вигляді градієнта капілярного тиску в залежності від радіуса і від швидкості струменя описується, відповідно, рівняннями (5.11), а градієнт пружної напруги в в'язко-пружній скломасі і в твердому волокні в залежності від швидкості і від радіуса струменя рівняннями (5.15). Порівняння рівнянь (5.11) з рівняннями (5.15) вказує на ідентичність обох аналітичних залежностей пружного напруги від радіуса і від швидкості струменя. У моделі формування волокна градієнт пружної напруги входить в рівняння руху (5.7) у вигляді суми градієнтів:

$$\frac{dp_{\sigma}}{dz} + \frac{dp_{el}}{dz} = \frac{\sigma}{R_j v_j} \frac{dv_j}{dz} + \frac{K_{el}}{v_j} \frac{dv_j}{dz} \quad (5.16)$$

В області температур $T_{l0} > T_j > T_{gl1}$, тобто вище області склування, параметр $K_{el} = 0$ і тому дія пружної напруги зумовлена тільки впливом капілярного тиску. В області температур $T_{gl1} \geq T_j > T_{gl2}$ - між верхньою та нижньою температурними границями склування, параметр K_{el} зростає по косинусоїдальному закону від нуля до значення модуля Юнга K_Y волокна з скла даного базальту. В області $T_j \leq T_{gl2}$ параметр $K_{el} = K_Y = \text{const}$.

5.4 Універсальне рівняння руху при формуванні волокна

При підході, що представлений в розділі 5.3 можемо доповнити рівняння (5.7) і записати нове, універсальне рівняння руху. Нове рівняння буде описувати гідродинамічні процеси скломаси починаючи від її виходу з фільєри у вигляді

струменя рідини до області склування і твердіння, де вона перетворюється у тверде волокно, яке йде до намотувального пристрою.

Підставимо в праву частину рівняння (5.7) отримані вище співвідношення для градієнтів напружень, які представлені рівняннями (5.9) і (5.16):

$$\rho_l v_z \frac{dv_z}{dz} = - \left(\frac{\sigma}{R v_z} + \frac{K_{el}}{v} - \frac{F_{str} \rho_l}{G_m} \right) \frac{dv_z}{dz} + \mu_l \frac{d^2 v_z}{dz^2}.$$

Після нескладних перетворень отримаємо остаточну форму рівняння руху

$$\frac{d^2 v_z}{dz^2} = \frac{1}{\eta_l(z)} \left[v_z + \left(\frac{\sigma(z)}{R_j(z)} + E_{el} \right) \frac{1}{\rho_l v_z} - \frac{F_{str}}{G_m} \right] \frac{dv_z}{dz}, \quad (5.17)$$

де $\eta_l(z) = \mu_l(z)/\rho_l$ - кінематична в'язкість розплаву.

Розв'язання рівняння (5.17) визначає швидкість струменя $v_j = f(z)$, а з урахуванням рівняння (5.2) ще й радіус струменя $R_j = f(z)$, у вигляді аналітичних співвідношень, які використовуються як в рівнянні руху, так і в рівнянні енергії.

5.5 Виведення рівнянь теплопереносу в струмені

Розподіл температури розплаву всередині струменя розглядається в 2-D наближенні - в осьовому і в радіальному напрямку. Уздовж струменя - в напрямку осі z теплота поширюється шляхом конвективного переносу зі швидкістю течії струменя, а також за рахунок теплопровідності. У радіальному напрямку теплота поширюється тільки за рахунок теплопровідності. Рівняння енергії представлено рівнянням (5.3). Для чисельного рішення рівняння переносу тепла в струмені використовується метод розбиття об'єму струменя на елементарні кільцеві зони.

5.5.1 Розбиття об'єму струменя на поздовжні кільцеві зони

Поперечний переріз струменя на відстані z від фільтри має форму кола з радіусом $R_j(z)$. Розділимо коло на N концентричних кільцевих зон з однаковою шириною $\Delta R = R_j(z)/N = \text{const}$. Перша (внутрішня) зона є колом з радіусом $R_{i=1} \equiv \Delta R = R_j(z)/N$, а радіус будь-якої i -ї зони $R_i = \Delta R \cdot i = R_j \cdot i/N$.

Оскільки $dv_z/dr=0$, масова витрата через i -ту зону визначається як

$$G_{mi} = \pi(R_i^2 - R_{i-1}^2) \cdot \rho v = \frac{\pi R_j^2 \rho v_z}{N^2} (2i - 1); \quad (i = 1 \dots N). \quad (5.18)$$

Проведемо перпендикулярно до осі струменя дві площини відстань між якими дорівнює dz . Оскільки діаметр струменя змінюється з відстанню z , площа поперечного перерізу струменя верхньою площиною 1 відрізняється від площі поперечного перерізу струменя нижньою площиною 2. Відповідно, будуть відрізнятися радіуси струменя $R_{j1}(z)$ в площині 1 і $R_{j2}(z + dz)$ в площині 2.

Кільцевим зонам в площині 1 відповідають кільцеві зони в площини 2. Площі i -ї зони в площині 1 і в площині 2 визначаються, відповідно, за формулами

$$S_{z1,i} = \pi(2i - 1) \cdot R_{j1}^2 / N^2 \quad \text{та} \quad S_{z2,i} = \pi(2i - 1) \cdot R_{j2}^2 / N^2 \quad (5.19)$$

Оскільки рідина не переходить з i -ої зони в суміжну ($v_r(z)=0$), масова витрата розплаву через i -у зону $G_{mi}(z) = \rho_l S_{z,i}(z) \cdot v_j(z)$ залишається постійною. Об'єм розплаву між площинами 1 і 2 визначається, як об'єму зрізаного конуса з радіусами основ $R_{j1}(z)$ и $R_{j2}(z + dz)$ і з висотою dz $dV(z) = \frac{\pi}{3} (R_{j1}^2 + R_{j2}^2 + R_{j1}R_{j2}) \cdot dz$.

Об'єм будь-якої елементарної i -ої зони визначається за формулою:

$$dV_i(z) = \frac{\pi (R_{j1}^2 + R_{j2}^2 + R_{j1}R_{j2}) (2i - 1)}{3 N^2} \cdot dz. \quad (5.20)$$

Розрахуємо площу бічної поверхні кожної елементарної зони в перетині dz , використовуючи схему, представлену на рис.5.1.

На рисунку 5.1 показана ділянка струменя в площині поздовжнього перерізу, що проходить через її осьову лінію AC . Трапеція $ABDC$ - це поздовжній перетин зрізаного конуса з радіусами основ R_{j1} і R_{j2} і з висотою dz . Довжину твірної цього конуса - відрізок BD визначаємо за формулою для зрізаного конуса $l_N = \sqrt{(R_{j1} - R_{j2})^2 + (dz)^2}$. Приймаючи, що $(R_{j1} - R_{j2})/dz = dR_j/dz$, довжину твірної зрізаного конуса можна визначати із співвідношення $l_N = dz\sqrt{1 + (dR_j/dz)^2}$, а площа бічної поверхні конуса - із співвідношення $S_{z,N} = 2\pi R_{j1} dz\sqrt{1 + (dR_j/dz)^2}$.

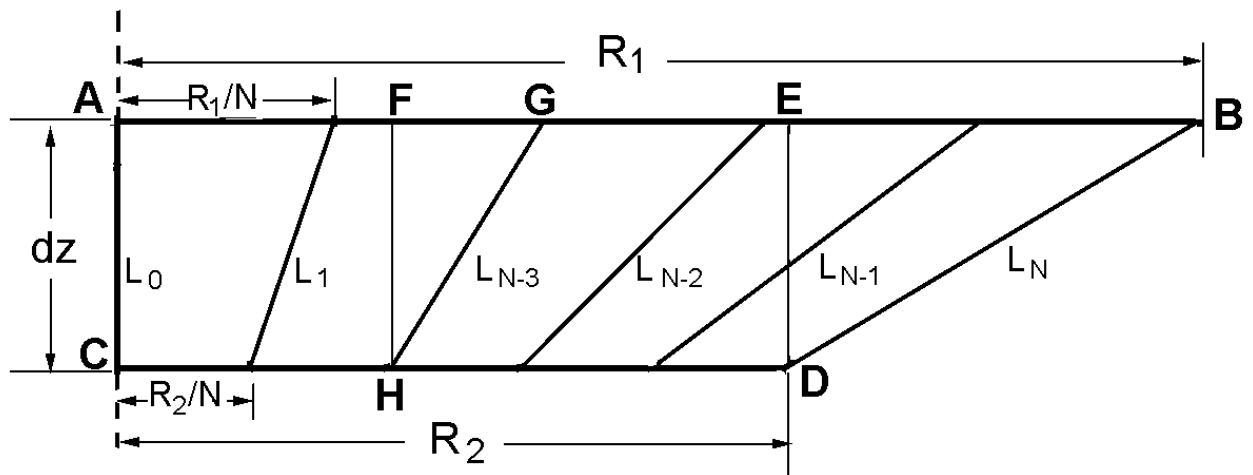


Рис.5.1 - Схема розбиття струменя на елементарні кільцеві зони. Наведено ділянку струменя у верхній частині луковиці в площині поздовжнього перетину, що проходить через осьову лінію AC .

Ці формули дозволяють розрахувати твірну l_i кожного внутрішнього конуса i , відповідно, площі їх бічних поверхонь, які, як видно з рисунка 5.1, є внутрішньою і зовнішньою поверхнею кожної із зон. Площі бічних поверхонь всіх зон всередині струменя на ділянці dz розраховуються формулі:

$$S_{r,i} = \frac{2\pi \cdot i R_{j1} dz}{N} \sqrt{1 + \left(\frac{i}{N} \frac{dR_j}{dz} \right)^2} = 2\pi \cdot \Delta R \cdot i \cdot dz \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{i}{N} \frac{dR_j}{dz} \right)^2}. \quad (5.21)$$

Для кожної i -ї зони її зовнішня бокова поверхня визначається як $S_{r,i}$, а внутрішня бокова поверхня – як $S_{r,i-1}$.

По наведеним вище формулам розраховуються об'єми, бічні поверхні і поверхні основи для кожної елементарної кільцевої зони в межах ділянки dz . Ці формули надалі застосовуються при розгляді умов балансу тепла всередині струменя.

5.5.2 Перенос тепла в струмені в осьовому напрямі

При стаціонарному витягуванні волокна з філь'єри температура розплаву в струмені в точці з координатами (z, r) зберігає постійне значення. Також незмінним залишається кількість тепла у будь-якому елементі струменя між двома перерізами – z і $z + dz$. Приріст кількості тепла в цьому елементі за рахунок теплопередачі в напрямі z компенсується відведенням тепла від струменя в повітря в напрямі r .

Тепловий потік в осьовому напрямі через довільний переріз струменя $Q_z(z)$ є сумою кондуктивної $-\lambda dT_l/dz|_z$ і конвективної $\rho_l v_j \cdot c_l(z) \cdot (T_l(z) - T_{st})$ складових теплопереносу, де T_{st} – задана стандартна температура, від якої відлічується кількість ентальпії в розплаві.

Розглянемо теплові потоки в напрямі z в кожній зоні. Загального тепловий потік через переріз струменя S_z , є сумою теплових потоків, які поступають в кожну зону в напрямі z . Враховуючи співвідношення (5.19), можна записати

$$Q_z(z) \equiv \sum_{i=1}^N Q_{zi}(z) = \frac{\pi R_j^2(z)}{N^2} \sum_{i=1}^N \left[(2i-1) \left(-\lambda_l \frac{dT_l}{dz} \Big|_{z,i} + \rho_l v_j(z) \cdot c_l(T_{l,i}(z, i) - T_{st}) \right) \right].$$

Кондуктивний перенос тепла через i -у зону в напрямі z запишемо у вигляді

$$Q_{zi, \lambda}(z) = -\frac{\pi R_j^2(z) \cdot (2i-1)}{N^2} \cdot \lambda_l \cdot \frac{dT_l}{dz} \Big|_{z,i}, \quad (5.22)$$

а конвективний перенос тепла, з урахуванням співвідношення (5.18), - у вигляді

$$Q_{zi,v}(z) = G_{mi} \cdot c_l (T_l(z, i) - T_0). \quad (5.23)$$

Зміна величини теплового потоку у напрямі z усередині i -ї зони описується рівнянням $dQ_{zi,\lambda}/dz = dQ_{zi,\lambda}/dz = + dQ_{ziv}/dz$, яке із застосуванням рівнянь (5.22) і (5.23) перепишемо у вигляді

$$\frac{dQ_{zi}}{dz} = -\frac{\pi\lambda_l}{N^2} (2i-1) \cdot \frac{d}{dz} \left(R_j^2 \cdot \frac{dT_i}{dz} \right) + \frac{(2i-1)}{N^2} G_m \cdot c_l \frac{d}{dz} (T_i - T_0). \quad (5.24)$$

Виконуючи диференціювання в правій частині (5.24), одержимо

$$\frac{dQ_{z,i}}{dz} = -\frac{(2i-1)}{N^2} \cdot \left[\pi\lambda_l \left(2R \frac{dR}{dz} \frac{dT_l(z,i)}{dz} + R^2 \frac{d^2 T_i(z,i)}{dz^2} \right) + G_m \cdot c_l \cdot \frac{dT_i(z,i)}{dz} \right]. \quad (5.25)$$

Підведення тепла в зону i в напрямі z компенсується відведенням теплоти в суміжну зону $i+1$ уздовж координати r у напрямі до поверхні струменя.

5.5.3 Перенос тепла в струмені в радіальному напрямі

Радіальне перенесення тепла в середині струменя здійснюється тільки за рахунок теплопровідності. Кількість тепла, що проходить в одиницю часу через одиницю площі в напрямі r визначається співвідношенням $q = -\lambda dT_l/dr$.

Розглянемо радіальне перенесення тепла з i -ої зони в $i+1$ -у зону на ділянці струменя dz на відстані z від фільери. Приймається, що температура розплаву усередині i -ої зони $T_{l,i}$ визначається температурою її зовнішньої поверхні $T_{l,i}$. В першій зоні ($i=1$) радіальний градієнт температури $dT_{l,1}/dr=0$. Завдяки охолодженню скломаси по всій довжині струменя градієнт температури в радіальному кожній зоні $(dT_{l,i}/dr)_z < 0$, за винятком першої зони де $dT_{l,1}/dr=0$.

Тоді, кількість тепла, що поступає в i -у зону в одиницю часу через внутрішню бічну поверхню з боку сусідньої $i-1$ зони визначається рівнянням

$Q_{r,i}^+ = \lambda_l \cdot (T_{l,i-1} - T_{l,i}) \cdot S_{r,i-1} / \Delta R$, а кількість тепла, яке за одиницю часу покидає i -у зону через зовнішню бічну поверхню і переходить в $i+1$ зону, визначається рівнянням $Q_{r,i}^- = \lambda_l \cdot (T_{l,i} - T_{l,i+1}) \cdot S_{r,i} / \Delta R$.

Зміна величини радіального теплового потоку в i -й зоні

$$\Delta Q_{r,i} \equiv Q_{r,i}^+ - Q_{r,i}^- = \frac{\lambda_l}{\Delta R} \left[(T_{l,i-1} - T_{l,i}) \cdot S_{r,i-1} - (T_{l,i} - T_{l,i+1}) \cdot S_{r,i} \right]. \quad (5.26)$$

Підставляючи в (5.29) значення $S_{r,i}$ із (5.21), остаточно запишемо

$$\Delta Q_{r,i} = 2\pi\lambda_l dz \left[(i-1) \sqrt{1 + \left(\frac{i-1}{N} \frac{dR_j}{dz} \right)^2} (T_{i-1} - T_{i,i}) - i \sqrt{1 + \left(\frac{i}{N} \frac{dR_j}{dz} \right)^2} (T_{i,i} - T_{i+1,i}) \right] \quad (5.27)$$

З рівняння (5.27) визначається зміна кількості тепла в усіх зонах окрім першої і останньої, тобто для зон з номерами $1 < i < N$. Зміна кількості тепла в одиницю часу в першій зоні ($i=1$) визначається рівнянням

$$\Delta Q_{r,i} \Big|_{i=1} = -2\pi\lambda_l dz \sqrt{1 + \left(\frac{1}{N} \cdot \frac{dR_j}{dz} \right)^2} (T_{l,1} - T_{l,2}). \quad (5.28)$$

У останній зоні ($i=N$), що межує з газовим середовищем, теплота поступає з сусідньої зони $N-1$ шляхом теплопровідності через бічну поверхню $S_{z,N-1}$. В оточуючий газ теплота передається через бічну поверхню струменя $S_{r,N}$ шляхом конвекції (Q_{con}) і радіаційного випромінювання (Q_{rad}). Зміна кількості тепла в одиницю часу в останній зоні визначається рівнянням

$$\Delta Q_{r,N} = 2\pi(N-1) \cdot \lambda_l dz \sqrt{1 + \left(\frac{(N-1)}{N} \frac{dR_j}{dz} \right)^2} (T_{N-1} - T_N) - (Q_{con} + Q_{rad}). \quad (5.29)$$

Конвективна складова тепловіддачі від зовнішньої поверхні елементу струменя $S_{r,N}$ в навколишнє повітря з температурою T_a визначається рівнянням

$$Q_{con} = \alpha_{con} \cdot S_{r,N} (T_{l,N} - T_{l,a}) = 2\pi R \cdot \alpha_{con} dz \sqrt{1 + \left(\frac{dR_j}{dz}\right)^2} (T_{l,N} - T_a), \quad (5.30)$$

а радіаційна складова

$$Q_{rad} = 2\pi R \cdot \alpha_{rad} dz \sqrt{1 + \left(\frac{dR_j}{dz}\right)^2} (T_{l,N} - T_a). \quad (5.31)$$

З врахуванням (5.30) і (5.31) перепишемо (5.29) у вигляді

$$\Delta Q_{r,N} = 2\pi(N-1) \cdot \lambda_l dz \sqrt{1 + \left(\frac{(N-1)}{N} \frac{dR_j}{dz}\right)^2} (T_{l,N-1} - T_{l,N}) - \left(2\pi R \cdot dz \sqrt{1 + \left(\frac{dR_j}{dz}\right)^2} \right) \cdot (\alpha_{con} + \alpha_{rad}) \cdot (T_{l,N} - T_a). \quad (5.32)$$

У рівнянні (5.32) необхідно визначити коефіцієнти тепловіддачі α_{con} і α_{rad} .

5.5.3.1. Теплопередача від струменя в повітря за рахунок конвекції.

При конвективному теплообміні локальний коефіцієнт тепловіддачі від циліндричної поверхні в газове середовище визначається з рівняння

$$\alpha_{con} = \lambda_a Nu / d_j = \lambda_a Nu / 2R_j. \quad (5.33)$$

В даній задачі параметри d_j і R_j - це, відповідно діаметр і радіус струменя в локальному перерізі; λ_a - теплопровідність оточуючого повітря. У літературі відсутні дані відносно коефіцієнтів тепловіддачі від поверхні довгого циліндричного стержня при його переміщенні в осьовому напрямі в нерухомому газі, що відповідає руху струменя розплаву в повітрі. Відсутні також дані про коефіцієнти тепловіддачі при подовжньому обтіканні газом циліндра або стержня.

На основі узагальнення літературних даних [168,181,269] по коефіцієнтам конвективної тепловіддачі при ламінарному обтіканні повітрям тонких дротів або стержнів і з урахуванням того що рух повітря на границі з струменем є ламінарним ($0,01 < Re_a < 250$), для оцінки числа Nu в даній задачі використано формулу

$Nu = 0,45 Re_a^{0,5}$, де $Re_a = d_j v_j / \eta_a(T_l)$. Після підстановки значення числа Nu з цієї формули в рівняння (5.33) визначаємо локальний коефіцієнт тепловіддачі

$$\alpha_{con} = 0,45 \frac{\lambda_a}{d_j} \left(\frac{v_j d_j}{\eta_a} \right)^{0,5} = 0,32 \lambda_a \sqrt{\frac{v_j}{R_j \eta_a}}, \quad (5.34)$$

де $\lambda_a(T) = [\lambda_a(T_{l,N}) + \lambda_a(T_a)]/2$.

Розраховане з (5.34) значення α_{con} використовується надалі в рівнянні (5.32).

5.5.3.2. Радіаційне випромінювання з поверхні струменя.

Для розрахунку складного теплообміну, коли передача тепла відбувається як за допомогою випромінювання, так і шляхом конвекції, застосовується приведений коефіцієнт тепловіддачі випромінюванням

$$\alpha_{rad} = \frac{E_{s-a}}{T_{l,N} - T_a}, \quad (5.35)$$

Енергія сумарного випромінювання з одиниці поверхні E_{s-a} визначається, як $E_{s-a} = \sigma_0 \varepsilon_{np} [T_{l,N}^4 - T_a^4]$, де σ_0 - постійна Стефана –Больцмана; ε_{np} - приведена міра чорноти, яка практично дорівнює ступеню чорноти досліджуваного скла і визначається з таблиць. Підставляючи в (5.35) значення E_{s-a} з цього рівняння, одержимо формулу для розрахунку приведенного коефіцієнта тепловіддачі випромінюванням:

$$\alpha_{rad} = \frac{E_{s-a}}{T_s - T_a} = \frac{\sigma_0 \varepsilon_s (T_{l,N}^4 - T_a^4)}{T_{l,N} - T_a} = \sigma_0 \varepsilon_s (T_{l,N}^2 + T_a^2) \cdot (T_{l,N} + T_a). \quad (5.36)$$

Отриманий вираз для α_{rad} використовується надалі в рівнянні (5.32).

5.5.4. Система рівнянь переносу тепла в струмені

Стаціонарність процесу витягування волокна передбачає дотримання умови постійності в часі температури $T_i(z)$ і кількості теплоти в елементарній зоні струменя з координатами (z, i) . Підведення тепла до елементарної зони в осьовому напрямі z компенсується відведенням теплоти з цієї зони в радіальному напрямі r .

Рівняння теплового балансу для i -ої зони має вигляд:

$$dQ_{z,i}/dz = dQ_{r,i}/dr. \quad (5.37)$$

Зміна теплового потоку $dQ_{z,i}/dz$ в струмені і в волокні в аксіальному напрямку для будь-якої зони $(1 \leq i \leq N)$ визначається рівнянням (5.25).

Зміна радіального теплового потоку $\Delta Q_{r,i}$ визначається для першої зони $(i=1)$ рівнянням (5.28), в останній зоні $(i=N)$ - рівнянням (5.29). Для усіх інших зон $(1 < i < N)$ зміна радіального потоку описується рівнянням (5.27). Підставимо в рівняння (5.37) праві частини відповідних рівнянь. У результаті отримаємо:

Для першої зони

$$-\frac{\pi\lambda_l}{N^2} \frac{d}{dz} \left(R^2 \frac{dT_i}{dz} \right) + \frac{G_m}{N} c_l \frac{d(T_i - T_0)}{dz} = -2\pi\lambda_l \sqrt{1 + \left(\frac{1}{N} \cdot \frac{dR}{dz} \right)^2} (T_1 - T_2). \quad (5.38)$$

Для зон з номерами $(1 < i < N)$

$$\begin{aligned} & -\frac{\pi\lambda_l}{N^2} (2i-1) \frac{d}{dz} \left(R^2 \frac{dT_i}{dz} \right) + \frac{(2i-1)}{N^2} G_m c_l \frac{d(T_i - T_0)}{dz} = \\ & = 2\pi\lambda_l \left[(i-1) \sqrt{1 + \left(\frac{i-1}{N} \cdot \frac{dR}{dz} \right)^2} (T_{i-1} - T_i) - i \sqrt{1 + \left(\frac{i}{N} \cdot \frac{dR}{dz} \right)^2} (T_i - T_{i+1}) \right] \end{aligned} \quad (5.39)$$

Для останньої зони $(i=N)$

$$-\frac{\pi\lambda_l}{N^2} (2N-1) \frac{d}{dz} \left(R^2 \frac{dT_i}{dz} \right) + \frac{(2N-1)}{N^2} G_m c_l \frac{d(T_i - T_0)}{dz} =$$

$$= 2\pi(N-1)\lambda\sqrt{1+\left(\frac{(N-1)}{N}\frac{dR}{dz}\right)^2}(T_{N-1}-T_s)-2\pi R\sqrt{1+\left(\frac{dR}{dz}\right)^2}(\alpha_{con}+\alpha_{rad})(T_{l,N}-T_a) \quad (5.40)$$

Виконуючи в рівняннях (5.38) - (5.40) операцію диференціювання по z , одержимо диференційні рівняння другого порядку відносно температури, розв'язок яких визначає температуру скломаси $T_j = f(z, r)$ в процесі формування в будь-якій точці струменя або волокна. Тоді для першої зони ($i = 1$)

$$\frac{d^2T_i}{dz^2}-\left(\frac{2}{R}\frac{dR}{dz}-\frac{G_m c_l}{\pi R^2 \lambda_l}\right)\frac{dT_i}{dz}+\frac{2}{(\Delta R)^2}\sqrt{1+\left(\frac{1}{N}\cdot\frac{dR}{dz}\right)^2}(T_1-T_2)=0, \quad (5.41)$$

для зон с номерами ($1 < i < N$)

$$\begin{aligned} &\frac{d^2T_i}{dz^2}+\left(\frac{2}{R}\frac{dR}{dz}-\frac{G_m c_l}{\pi R^2 \lambda_l}\right)\frac{dT_i}{dz}+ \\ &+\frac{2}{(\Delta R)^2(2i-1)}\left[(i-1)\sqrt{1+\left(\frac{i-1}{N}\cdot\frac{dR}{dz}\right)^2}(T_{i-1}-T_i)-i\sqrt{1+\left(\frac{i}{N}\cdot\frac{dR}{dz}\right)^2}(T_i-T_{i+1})\right]=0 \end{aligned} \quad (5.42)$$

і для останньої зони ($i = N$)

$$\begin{aligned} &\frac{d^2T_i}{dz^2}+\left(\frac{2}{R}\frac{dR}{dz}-\frac{G_m c_l}{\pi R^2 \lambda_l}\right)\frac{dT_i}{dz}-\frac{2(N-1)}{(\Delta R)^2(2N-1)}\sqrt{1+\left(\frac{(N-1)}{N}\frac{dR}{dz}\right)^2}(T_{N-1}-T_s)+ \\ &+\frac{2R}{(\Delta R)^2\lambda_l(2N-1)}\sqrt{1+\left(\frac{dR}{dz}\right)^2}\cdot(\alpha_{con}+\alpha_{rad})\cdot(T_{l,N}-T_a)=0. \end{aligned} \quad (5.43)$$

5.6. Загальна система рівнянь моделі.

Система рівнянь математичної моделі, яка описує стаціонарну течію струменя розплаву з урахуванням теплообміну з повітрям та перетворення в'язкої скломаси в тверде волокно, включає сукупність диференціальних і алгебраїчних рівнянь.

Рух струменя описується звичайним диференціальним рівнянням другого порядку відносно швидкості $v_j(z)$ у формі рівняння (5.17). Коефіцієнти G_m і F_{sr} , що входять в рівняння (5.17), є вхідними параметрами моделі. Роль і умови використання параметра $K_{el}(z)$ в рівнянні руху розглянуті в підрозділі 5.4.

Поверхневий натяг розплаву $\sigma(z)$ визначається з рівнянь (2.11) або (2.12), які описують залежність $\sigma = f(T_l)$, а кінематична в'язкість розплаву $\eta_l(z) = \mu_l(z)/\rho_l$ визначається з даних для ρ_l (табл. 2.3) і рівнянь (4.10) або (4.12), які описують залежність $\mu_l = f(T_l)$, з урахуванням того, що температура скломаси $T_l = f(z)$ розраховується в ході рішення.

Перенесення тепла в струмені і теплообмін струменя з оточуючим повітрям визначається за допомогою системи N звичайних диференціальних рівнянь другого порядку у формі рівнянь (5.41) - (5.43), де N - число розрахункових кільцевих зон. Параметри α_{con} і α_{rad} в рівнянні (5.43) розраховують по рівнянням (5.34) і (5.36). Система базових рівнянь доповнюється рівнянням нерозривності (5.2).

Диференціальне рівняння руху вирішується з граничними умовами у вхідному перерізі струменя $v_{j,z=0}$ і $(dv_j/dz)_{z=0}$, а рівняння теплопереносу - з граничними умовами $T_{j,z=0}$ і $(dT_j/dz)_{z=0}$, які відповідають граничним умовам на виході з фільтри в моделі фільтри, представленої в розділі 3.

Розроблено і реалізовано комп'ютерну програму розрахунку в редакції Turbo Pascal-5.5, яка дозволяє розв'язувати систему рівнянь математичної моделі з мінімальними витратами машинного часу. Диференціальні рівняння, що входять в систему рівняння моделі, вирішуються методом Рунге-Кутта з високим ступенем розв'язування по просторовим і часовим координатам.

5.6.1 Вихідні параметри моделі.

При заданих режимних параметрах формування - T_{l0} , H , d_ϕ , d_e , G_m , T_a модель здатна розраховувати у будь-якому перерізі струменя наступні і параметри:

швидкість v_j та зміну швидкості струменя (dv_j/dz) , радіус струменя R_j , температуру $T_l(z, r)$ та градієнт температури скломаси $(dT_l/dz) = f(z, r)$, в'язкість $\mu_l(z, r)$ і поверхневий натяг розплаву $\sigma(z)$, розтягувальну напругу p_{str} , рівноважну Q_{eq} і реальну Q_{real} швидкості охолодження, конвективний α_{con} і радіальний α_{rad} коефіцієнти тепловіддачі від струменя в повітря.

В моделі розраховується час $\tau(z)$, за який елемент розплаву проходить відстань від виходу з філь'єри до перерізу z . Це дозволяє визначати наведені вище вихідні параметри моделі як функцію часу і оцінювати час охолодження розплаву. Окрім того, в моделі визначається температура склування T_{gl} і ширина зони склування $T_{gl2} - T_{gl1}$.

Модель дає можливість визначити і представити в табличному або графічному вигляді взаємозв'язок між усіма визначальними параметрами.

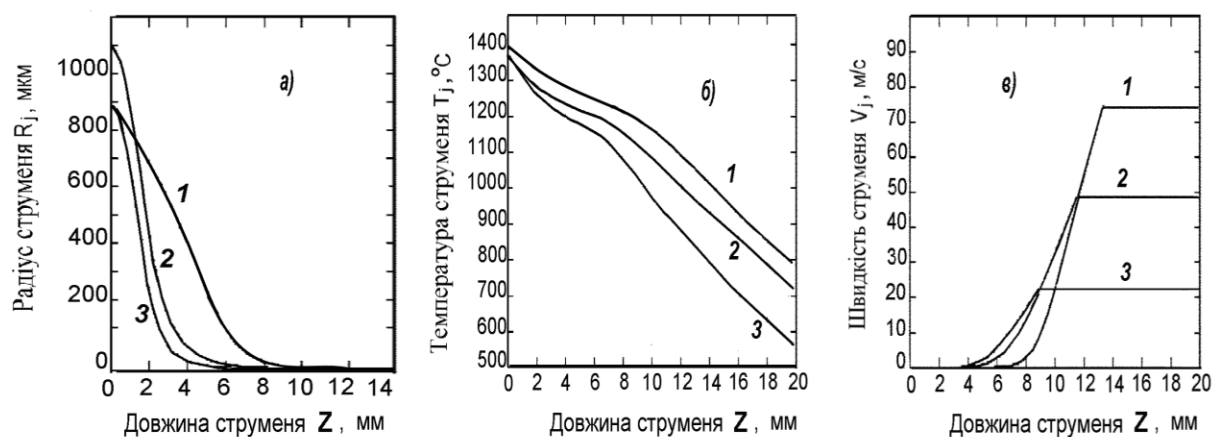
5.7. Аналіз результатів розрахунку

У цьому підрозділі, представлені деякі результати розрахунків по моделі, що стосуються закономірності формування волокна з розплавів модельних базальтів.

На рис. 5.2 показано зміну радіусу $R_j = f(z)$, усередненої температури $\bar{T}_l = f(z)$, швидкості $v_j = f(z)$ для розплавів Берестовецького і Підгірнянського базальтів для одного з режимів формування: $T_{l0} = 1450$ °C, $H = 50$ мм; $d_\theta = 10$ мкм. Наведені на цих рисунках дані відповідають ділянці струменя в інтервалі між виходом розплаву з філь'єри і закінченням зони склування.

На рис.5.2-а показано зміну радіусу луковиці для обох базальтів і при різних діаметрах філь'єри. Видно, що форми луковиць розплавів Берестовецького та Підгірнянського базальтів якісно відрізняються між собою, причому радіус і об'єм луковиці розплаву Берестовецького базальту суттєво вище, ніж у Підгірнянського. Це пов'язано з тим, що при однакових режимних параметрах витрата розплаву

Берестовецького базальту значно вище, чим у Підгірнянського. Ці результати погоджуються з відомими експериментальними даними різних авторів про те, що об'єм луковиці зростає прямо пропорційно витраті G_m [1,72,108].



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; $d_\epsilon = 10$ 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.

З рис.5.2 а також видно, що збільшення діаметра філь'єри d_ϕ , а отже і величини витрати G_m теж призводить до зростання радіусу і об'єму луковиці.

Ці закономірності підтверджуються залежностями $\bar{T}_l = f(z)$ для модельних розплавів, представлених на рис.5.2-б. У міру наближення до зони склування нахил усіх кривих $\bar{T}_l = f(z)$ помітно знижується. За виходом із зони склування нахил кривих стабілізується. В довільному перетині струменя температура розплаву Берестовецького базальту вище, чим у Підгірнянського. Збільшення діаметру фільєри призводить до меншого охолодження струменя.

На рис.5.2 в наведено залежності $v_j = f(z)$ для розплавів модельних базальтів. Стабілізація максимальної швидкості відповідає закінченню зони склування для даного базальту і перетворенню скломаси в тверде волокно. Струмінь розплаву Берестовецького базальту перетворюється в тверде волокно діаметром $d_\epsilon = 10$ мкм

на відстані від філь'єри $z=15,3$ мм. Відповідні значення для Підгірнянського базальту - при $d_{\phi}=1,8$ мм, $z=8,7$ мм, а при $d_{\phi}=2,2$ мм $z=11,5$ мм.

Проведено також розрахунки залежності $z = f(\tau)$, тобто відстані z , яку проходить елемент розплаву в залежності від часу τ з моменту його виходу з філь'єри для розплавів обох модельних базальтів при $T_{l0}=1450^{\circ}\text{C}$ - при тих же режимних параметрах H , d_{ϕ} і d_{ϵ} , що і в розрахунках для рисунку 5.2. Відстань від фільєри до початку зони склування ($\Delta z \approx 10$ мм) елемент розплаву проходить приблизно за час, порядку $1 \div 2$ секунди, тоді як відстань після зони склування, яку елемент зформованого твердого волокна проходить до намотувального пристрою ($\Delta z \approx 1$ м) долає усього за час, порядку $10 \div 50$ мс.

Проведено розрахунки різниці температур в центрі струменя та на його поверхні $\Delta T = T_{l1} - T_{lN}$ для розплаву Підгірнянського базальту при режимних параметрах: $T_{l0}=1450^{\circ}\text{C}$; $H=5$ см; $d_{\phi}=2,2$ мм; $d_{\epsilon}=10$ мкм. Вже на відстані $z \approx 1,5$ мм від виходу з фільєри і при радіусі струменя R_j близько 900 мкм ця різниця температур найбільша ($\Delta T \approx 50^{\circ}\text{C}$), що узгоджується з даними Дж. Хомсі для розплавів скла [248]. З підвищенням z перепад температур різко спадає і вже при $z \approx 4$ мм досягає мінімуму ($\Delta T \approx 5^{\circ}\text{C}$). При цьому радіус струменя R_j стає менше 100 мкм. При подальшому зменшенні радіусу струменя R_j перепад температур в ньому плавно зростає до зони склування і, при значенні z близько 12 мм, що відповідає закінченню зони склування, досягає нового, максимального значення $\Delta T=12^{\circ}\text{C}$. Далі, вже у твердому волокні ΔT монотонно знижується до нуля. Наявність трьох екстремумів на кривій $\Delta T = f(z)$ характерна для обох модельних базальтів при усіх досліджених режимних параметрах.

На рис. 5.3 наведено результати розрахунку по моделі, які показують характер зміни конвективного α_{con} і радіаційного α_{rad} коефіцієнтів тепловіддачі з поверхні струменя в повітря в залежності від відстані z (а) та від температури скломаси в струмені T_l (б). Залежності $\alpha_{con} = f(z)$ і $\alpha_{rad} = f(T_l)$ розраховано, відповідно, по

рівняннях (5.34) і (5.36), а залежність $T_l = f(z)$ визначається в процесі рішення. Дані наведено для Підгірнянського базальту при заданих режимних параметрах.

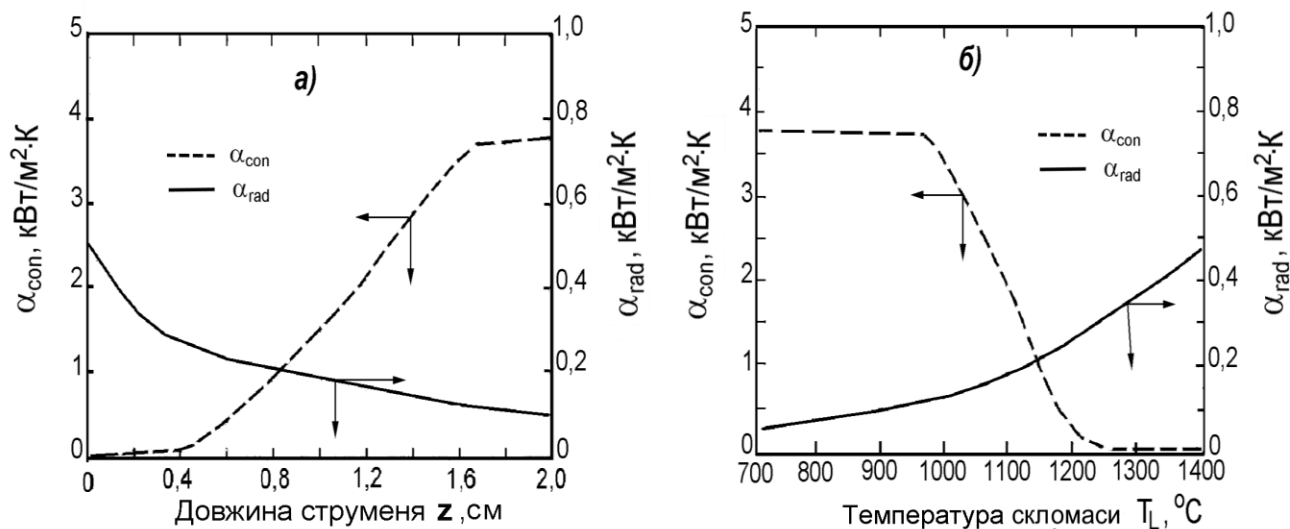
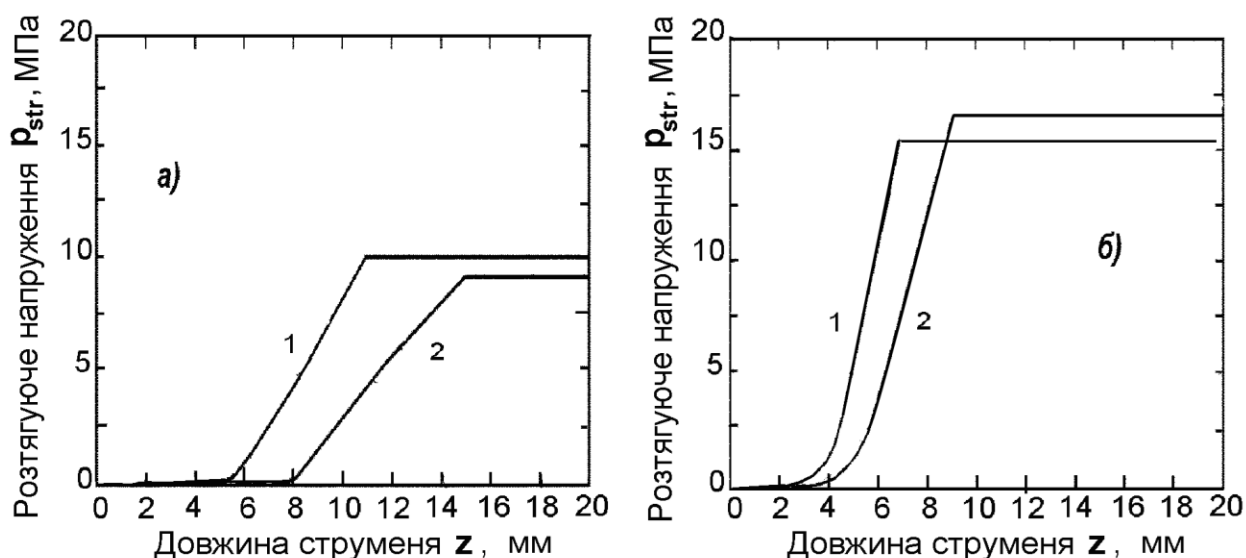


Рис. 5.3 - Характер залежностей $\alpha_{con} = f(z)$ і $\alpha_{rad} = f(T_l)$ від а) довжини струменя z ; б) від температури скломаси в струмені $T_l = f(z)$, для розплаву Підгірнянського базальту при $T_{l0}=1450^{\circ}\text{C}$; $H=50$ мм; $d_e=10$ мкм

У верхній частині луковиці тепловіддача від поверхні струменя в оточуюче повітря здійснюється переважно за рахунок радіаційного випромінювання, роль якого зменшується з відстанню z у міру охолодження струменя. Величина конвективного коефіцієнта тепловіддачі α_{con} , навпроти, збільшується з відстанню z внаслідок зменшення діаметра струменя і збільшення його швидкості. Починаючи з відстані $z \approx 5$ мм, тепловідвід з поверхні здійснюється в основному за рахунок конвекції. У нижній частині луковиці вклад радіаційного тепловідводу з поверхні складає усього 2%, що узгоджується з результатами, одержаними іншими дослідниками [69; 77- 78; 80; 92; 247].

На рис. 5.4 представлені залежності величини діючої на скломасу розтягуючої напруги від довжини струменя $p_{str} = f(z)$, розраховані, для двох значень H і $T_{l0}=1450^{\circ}\text{C}$ при витягуванні волокон діаметром $d_e=10$ мкм з модельних розплавів на фільєрах діаметром $d_{\phi}=1,8$ мм



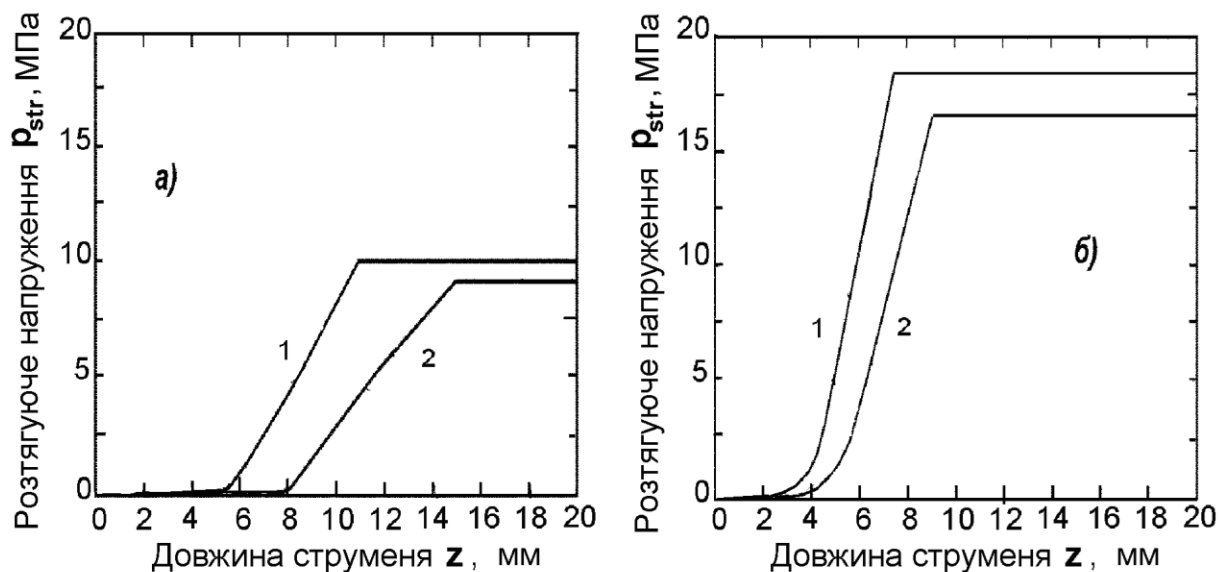
а – розплав Берестовецького базальту, б - розплав Підгірнянського базальту

1 - $H = 20$ мм; 2 - $H = 50$ мм, при $T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$, $d_\phi = 1,8$ мм, $d_e = 10$ мкм

Рис.5.4 Залежність розтягуючого напруження від довжини струменя.

У будь-якому перерізі струменя z більш високі значення напруги p_{str} спостерігаються для скломаси Підгірнянського базальту. При однакових температурах в'язкість розплаву Підгірнянського базальту вища, ніж у Берестовецького і для деформації струменя потрібно більшу розтягуючу напругу. На ділянці струменя до початку зони склування, де розплав знаходиться в стані текучої рідини, для обох базальтів спостерігається однакова закономірність – напруга p_{str} тим вище, чим нижче величина рівня H . Для Берестовецького базальту ця закономірність зберігається і після перетворення скломаси на тверде волокно. Напруга, що діє на волокно з Підгірнянського базальту, навпаки, тим вище, чим вище рівень H .

На рис.5.5 для обох базальтів представлені аналогічні залежності $p_{str} = f(z)$, розраховані для двох значень T_{l0} , при $H = 50$ мм, $d_\phi = 1,8$ мм, $d_e = 10$ мкм. По всій довжині струменя, від філь'єри до намотуючого пристрою, спостерігається загальна закономірність, чим вище початкова температура T_{l0} , тим менше напруга p_{str} .



а – розплав Берестовецького базальту, б - розплав Підгірнянського базальту;

1 - $T_{l0} = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 - $T_{l0} = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, при $H = 50\text{ мм}$, $d_{\phi} = 1,8\text{ мм}$, $d_e = 10\text{ мкм}$.

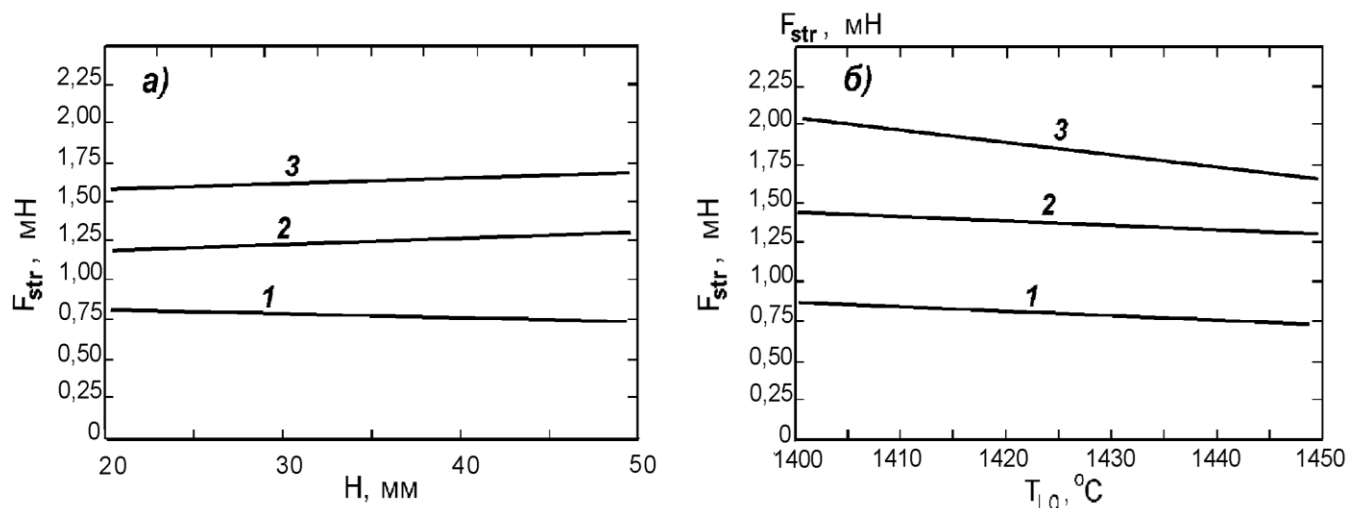
Рис.5.5 - Залежність розтягуючого напруження від довжини струменя.

Порівняння рисунків 5.4-а та 5.5-а для Берестовецького базальту та рисунків 5.4-б та 5.5-б - для Підгірнянського базальту показує, що збільшення рівня H або температури T_{l0} робить практично однаковий вплив на характер залежностей $p_{str} = f(z)$ для обох модельних базальтів.

Отримані результати підтверджується даними робіт [121; 141], згідно з якими, при високих температурах в'язкість скломаси в стані текучої рідини відносно мала і навіть незначне за величиною зусилля розтягуючої напруги, яке докладається до неї, викликає практично необмежену деформацію. Після переходу скломаси у в'язкопружний, а потім в твердий стан навіть великі зусилля розтягуючої напруги призводять лише до незначних деформацій волокна.

Напруга $p_{str} = F_{str} / \pi R_j^2$ обумовлена дією на струмінь і на волокно розтягуючої напруги F_{str} з боку намотуючого пристрою. На рисунках 5.6 представлено залежності сили натягу $F_{str} = p_{str} \cdot \pi R_j^2$ від рівня розплаву H (а) і від

початкової температури розплаву T_{l0} (б) для одного з режимів формування. На обох рисунках представлені результати розрахунку для волокон, отриманих з розплавів модельних базальтів.



1 – Берестовецький базальт ($d_\phi=1,8$ мм); 2 – Підгірнянський базальт ($d_\phi=1,8$ мм); 3 - Підгірнянський базальт ($d_\phi=2,2$ мм); а - $F_{str} = f(H)$, $T_{l0}=1450^\circ\text{C}$; $d_\phi=10$ мкм;

б - $F_{str} = f(T_{l0})$, $H=50$ мм, $d_\phi=10$ мкм;

Рис. 5.6 - Залежність сили натягу F_{str} від висоти рівня розплаву над фільєрою H (а) і від температури розплаву в тиглі T_{l0} (б).

З рис. 5.6 видно, що величина сили розтягування F_{str} , що діє на волокно, отримане з розплаву Берестовецького базальту, істотно менше, ніж для волокна, отриманого з розплаву Підгірнянського базальту. Крім того, залежності $F_{str} = f(T_{l0})$ і $F_{str} = f(H)$ розміщені тим вище, чим більше діаметр філь'єри d_ϕ .

При підвищенні рівня розплаву H величина F_{str} для Підгірнянського базальту (незалежно від величини d_ϕ) трохи підвищується, а для Берестовецького базальту – знижується, приблизно на таку ж величину.

При підвищенні початкової температури T_{l0} від 1400°C до 1450°C сила розтягування F_{str} знижується для обох модельних базальтів. При цьому, це

зниження, для обох базальтів, при $d_{\phi}=1,8$ мм приблизно однакове, але для Підгірнянського базальту при $d_{\phi}=2,2$ мм - значно більше. Проаналізуємо залежності $p_{str} = f(z, H)$ (рис. 5.4) і $p_{str} = f(z, T_{l0})$ (рис. 5.5), а також $F_{str} = f(H, T_{l0})$ на рис. 5.6. Представимо вираз $p_{str} = F_{str} / \pi R_j^2(z)$, з врахуванням рівняння нерозривності (5.2), у вигляді:

$$p_{str} = F_{str} \rho_l v_j(z) / G_m. \quad (5.44)$$

З аналізу рівняння (5.44) витікає, що напруга p_{str} пропорційна і силі натягу F_{str} і швидкості розплаву $v_j(z)$, але обернено пропорційна величині витрати G_m . Згідно з припущенням моделі, сила натягу з боку намотувальної бобіни F_{str} постійна по всій довжині струменя. Для кожного з модельних базальтів, при однакових режимних параметрах, величина витрати G_m , згідно з рівнянням (5.2), і сила натягу F_{str} постійні по всій довжині струменя і тому p_{str} зростає при зростанні швидкості $v_j(z)$, або зменшенні радіусу $R_j(z)$.

При збільшенні H і T_{l0} в розплавах обох базальтів зростає G_m . При цьому, при формуванні волокна з Берестовецького базальту, знижується величина сили натягу F_{str} (рис. 5.6). Згідно з рівнянням (5.44), вплив цих факторів призводить до зменшення значень p_{str} . Відповідно, залежність $p_{str} = f(z)$ буде проходити нижче (рис. 5.4-а, 5.5-а).

Для Підгірнянського базальту ($d_{\phi}=1,8$ мм), при збільшенні T_{l0} , також знижується F_{str} , тому характер залежності $p_{str} = f(z)$ буде такий же, як і для Берестовецького базальту (рис. 5.5). При збільшенні H (при постійній T_{l0}) сила натягу F_{str} , навпаки, зростає (рис. 5.6), що повинно було збільшувати p_{str} . Але цьому збільшенню, відповідно до рівняння (5.44), заважає одночасне зростання G_m . Причому, вплив G_m більш виражений, чим вплив сили натягу F_{str} і тому значення

p_{str} при високих H також будуть менше, а залежність $p_{str} = f(z)$ буде проходити нижче. Але, в цьому випадку, найбільші значення максимуму на залежностях $p_{str} = f(z)$ будуть досягатися при більших H . Аналогічний вплив зміни T_{l0} та H на $p_{str} = f(z)$ спостерігається і при витягуванні волокон з фільєри $d_{\phi}=2,2$ мм.

Оскільки значення сили натягу F_{str} для розплаву Берестовецького базальту завжди менше, а величина G_m вище, ніж для розплаву Підгірнянського базальту, то навіть при досягненні максимальних значень $v_j(z)$, які для розплаву Берестовецького базальту вищі ніж для Підгірнянського (рис. 5.2), величина p_{str} в розплаві Берестовецького базальту все одно буде меншою.

Подовжні напруження у волокні, які створюються в процесі витягування, контролюються насамперед силою витягування і швидкістю намотування волокна [196; 200]. Важливість інформації про напруження скломаси в зоні формування волокон і її вплив на виникнення дефектів зазначається в роботах [1; 46; 79; 221].

За допомогою моделі можна отримати великий об'єм корисної інформації відносно особливостей формування волокон з силікатних розплавів, а також обґрунтувати режими виробництва неперервних силікатних волокон за критеріями якості і продуктивності.

5.8 Висновки по розділу 5.

На основі проведення комплексу експериментальних і аналітичних досліджень, результати яких представлені в попередніх розділах дисертації, і критичного аналізу існуючих моделей формування безперервних волокон розроблено математичну модель, яка описує стаціонарний процес витікання струменя високотемпературного силікатного розплаву з фільєри в газове середовище і його наступне перетворення в тверде волокно. Система базових рівнянь моделі включає 1-D рівняння руху та 2-D

рівняння енергії, які представлені звичайними диференціальними рівняннями другого порядку, рівняння нерозривності, рівняння теплообміну поверхні струменя/волокна з газовим середовищем з урахуванням як конвективної складової, так і радіаційної складової, а також аналітичні залежності від температури таких визначальних параметрів, як в'язкість, поверхневий натяг, модулі пружності розплаву і волокна.

Позитивною якістю даної моделі є те, що вона вперше описує плавний перехід скломаси в процесі формування із стану в'язкої рідини, в стан в'язко-пружного тіла із застосуванням моделі Кельвіна-Фойхта і наступний перехід в стан твердого тіла по закону Гука.

Ще одна відмінність даної моделі полягає в коректному виборі граничних умов для рівнянь руху і енергії. Вхідні граничні параметри $v_j(z=0)$, $(dv_j/dz)_{z=0}$ для рівняння руху і $T_j(z=0)$, $(dT_j/dz)_{z=0}$ визначаються як вихідні граничні параметри в рівняннях руху і теплообміну в моделі фільери, представлений в розділі 3. Як приклади, представлено результати чисельного розрахунку по рівняннях моделі і проведено їх аналіз і порівняння з даними інших авторів. В рамках моделі досліджено вплив режимних параметрів на закономірності формування волокон з розплавів модельних базальтів.

РОЗДІЛ 6

ОБГРУНТУВАННЯ РЕЖИМІВ ФОРМУВАННЯ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН З ПІДВИЩЕНИМИ І СТАБІЛЬНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МІЦНОСТІ

Науково-технічне завданням по обґрунтуванню умов і режимів виробництва БНВ з підвищеними показниками міцності і її стабілізації при подальшій експлуатації в конструкційних матеріалах і композитах має важливе значення. Підвищення технічних характеристик композиційних матеріалів пов'язано з пошуком шляхів зниження концентрації дефектів в волокні, зокрема у вигляді мікрокристалів і пор.

Кристалічні дефекти виникають в результаті появи мікроскопічних кристалічних зародків та їх роста на стадії формування волокон. При подальшій експлуатації волокон в складі композитів, внаслідок термічних нагрузок, мікрокристали підростають до критичних розмірів, що призводить до зниження міцності волокон та скорочує час їх використання, що в свою чергу знижує довговічність базальтоволокнистих матеріалів.

В зв'язку з цим, представляє інтерес також дослідження мікропористої структури волокон, умови розвитку пор при формуванні і термообробці волокон.

6.1 Порівняльний аналіз основних факторів, що визначають міцність волокон з модельних базальтів

Використання гірських порід для вироблення безперервних волокон з високими і стабільними характеристиками міцності, що зберігаються протягом тривалого часу його експлуатації, залежить, як показано в 1 розділі, від хімічного складу, пов'язаного з мінералогічним складом вихідної сировини, від температурного й часового режиму одержання стекол і розплавів, від кристалізаційної здатності розплаву, а також від режимних параметрів й умов формування волокна. Розглянемо

вплив цих факторів стосовно модельних базальтів, що досліджуються в даній роботі.

6.1.1 Вплив хімічного складу стекол

У підрозділі 1.8, на основі аналізу літературних даних показано, що міцність волокон, отриманих з розплавів гірських порід, певною мірою залежить від кількісного вмісту в початковій сировині таких оксидів, як SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , Na_2O , K_2O . Використовуючи представлені дані, проведемо оцінку потенційної міцності волокон, що отримуються з модельних базальтів залежно від їх хімічного складу. У табл. 6.1 (за даними табл. 2.1) приведений кількісний вміст вказаних оксидів в хімічному складі Підгірнянського ($c_{m\Pi}$) та Берестовецького базальта ($c_{mБ}$). В нижній строці показано співвідношення між вмістом кожного з оксидів в Підгірнянському і в Берестовецькому базальтах - $c_{m\Pi}/c_{mБ}$.

Таблиця 6.1.- кількісний вміст оксидів в модельних стеклах, що впливають на міцність отриманих з них волокон.

Базальти	Вміст оксидів в вихідному склі c_M , %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	$\sum \text{Fe}$	MgO	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$
Підгірнянський	53,2	18,6	9,103	1,583	10,7	4,13	4,01
Берестовецький	50,3	12,9	3,98	10,42	14,4	5,62	3,08
$c_{m\Pi}/c_{mБ}$, %	1,06	1,44	2,29	0,15	0,74	0,74	1,30

З таблиці видно, що вміст SiO_2 в Підгірнянському базальті всього на 6% вищий ніж в Берестовецькому базальті і трохи більше сприяє підвищенню міцності волокон з Підгірнянського базальта. Та враховуючи, що вміст Al_2O_3 у ньому майже в 1,5 рази вище, ніж у Берестовецького базальта, волокна, сформовані з розплаву Підгірнянського базальту, повинні мати потенційно помітно вищу міцність. Більший вміст MgO в Берестовецькому базальті також повинен приводити до зниження

міцності виготовленого з нього волокна, в порівнянні з волокнами отриманими з Підгірнянського базальту.

Але сумарний вміст оксидів лужних металів (Na_2O і K_2O) у Підгірнянському базальті в 1,3 рази більше, ніж у Берестовецькому базальті, що повинно знижувати міцність волокон, які отримані з розплавів Підгірнянського базальту.

Сумарний вміст оксидів заліза ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) в Підгірнянському базальті значно нижчий, ніж у Берестовецькому, що, потенційно, повинно призводити до збільшення міцності волокон, отриманих з останнього. Також при аналізі впливу відносного вмісту Fe_2O_3 в розплаві, що наведений в огляді в підрозділі 1.8, показник $C_{\text{Fe}} = \text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$, також впливає на міцність волокон. Для Підгірнянського базальту C_{Fe} складає 85%, що значно більше ніж у Берестовецькому базальті, де $C_{\text{Fe}} < 30\%$. По цьому показнику волокна, вироблені з Підгірнянського базальту, повинні мати більш високу міцність, чим волокна, що отримані з Берестовецького базальту.

Таким чином, проведений аналіз не дає однозначної відповіді про вплив хімічного складу породи на міцність волокон, одержуваних з модельних базальтів. Так, порівняно низький вміст у складі Берестовецького базальту таких оксидів, як SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 і порівняно високий вміст MgO повинні сприяти зниженню міцності волокна, сформованого із цього базальту, тоді як низький вміст лужних металів і високий сумарний вміст оксидів заліза повинне приводити до збільшення його міцності.

6.1.2. Вплив умов одержання стекол

В підрозділі 2.1 отримані дані по умовам плавлення модельних базальтів. Було встановлено, що значення кінцевої температури плавлення $T_{\text{к.пл}}$ в Підгірнянському базальті трохи вище, ніж у Берестовецькому, але набагато нижче 1450°C , що забезпечує можливість для отримання однорідних стекол.

Відомо, що процес дегазації в розплаві, під час одержання стекол, протікає тим швидше, чим нижче його поверхневий натяг σ та в'язкість μ_l . Більш низькі значення σ і μ_l в розплаві Берестовецького базальту більше сприяють його дегазації ніж розплавів Підгірнянського базальту.

Для отримання стекол з модельних базальтів за стандартною методикою вони витримувалися при температурі 1450°C необхідний час, доки не досягалася необхідна гомогенність розплавів і однорідність стекол. При умовах отримання стекол з базальтових порід за стандартною методикою можна досягти певного ступеню їх однорідності і порівняно низьку кількість нерозплавлених мікрокристалів, газових та інших включень. З цими стеклами проводилися основні експериментальні дослідження в цій роботі. Враховуючи, що значення $T_{\text{вгк}}$ в розплаві Берестовецького базальта вищі ніж у розплаві Підгірнянського, час витримки розплаву Берестовецького базальту для необхідного стану гомогенності виявився більшим.

Проведені в розділі 2 дослідження по отриманню стекол з високим ступенем однорідності їх структури за рахунок збільшення часу витримки або при більш високій температурі в порівнянні з стандартною методикою. Завдяки цьому покращилися мікрогетерогенна структура розплавів і їх гомогенність, число і розмір мікрокристалів значно знизилась. Це дало можливість отримати волокна з меншою концентрацією дефектів і з більш високою міцністю. Результати цих досліджень також були представлені в роботі [60].

Таким чином, були підтверджені дані, приведені в розділі 1 про покращення характеристик міцності волокон за рахунок збільшення часу витримки і температури витримки розплавів при одержанні стекол.

Однак, слід враховувати, що застосування нових технологій плавлення базальтів і отримання стекол пов'язані з додатковою витратою енергії та необхідністю використання більш дорогих вогнестійких матеріалів. Все це впливає на собівартість виробництва волокон та композитів і потребує обґрунтування оптимального співвідношення між температурою і часом скловаріння за

критеріями продуктивності, технічних характеристик волокон і мінімізації енерговитрат [80; 89; 212].

6.1.3 Вплив діаметра волокон

В підрозділі 2.6. показано, що для обох модельних базальтів спостерігається залежність міцності отриманих з них волокон від їх діаметрів. При цьому слід враховувати, що міцність волокон однакового діаметра, отриманих з стекл однакового хімічного складу, але при різних умовах формування також відрізняється. Тому аналіз впливу діаметра волокон на їх міцність слід розглядати при однакових значеннях T_{l0} і H . На рис. 2.12 видно, що при збільшенні d_g з 9 мкм до 16 мкм їх міцність зменшується з 1,95 ГПа до 1,55 ГПа. Аналогічна залежність P_g від d_g підтверджується і даними, що приведені в табл. 2.9-2.11.

Отже, отримані експериментальні дані показують, що для обох модельних базальтів спостерігається нелінійне збільшення міцності отриманих з них волокон при однакових початкових умовах, причому воно тим більше, чим менше діаметр волокна. При стаціонарному режимі формування d_g обернено пропорційний швидкості витягування і отже, при сталості параметрів T_{l0} і H , P_g підвищується зі збільшенням швидкості витягування, що підтверджує дані робіт [1,2,12,46,202].

Наукове обґрунтування причини залежності міцності силікатних волокон від їх діаметру по теперішній час є предметом широкої дискусії. На думку Лунда [46; 217], істотним вкладом в підвищення міцності безперервних волокон є орієнтація дефектів, викликана формувальною аксіальною напругою пов'язаною зі швидкістю витягування волокна, що посилюється зі зменшенням діаметру волокна. Спостережуване в дослідях підвищення міцності волокна зі зменшенням діаметру пояснюється тим, що при охолодженні розплаву різниця температур між поверхнею і об'ємом у тонких волокон менше. Внаслідок цього термічна напруга у волокні менше і утворення тріщин відбувається менш інтенсивно.

6.2 Результати аналітичного дослідження про вплив інтенсивності охолодження розплавів модельних базальтів на міцність волокон

Представлені в таблицях 2.9-2.11 результати вимірів міцності волокон з модельних базальтів показали, що при однакових режимних параметрах (T_{l0} , H , d_ϕ , d_g) міцність безперервних волокон отриманих з розплавів Берестовецького базальту, вище, ніж у волокон, отриманих з розплавів Підгірнянського базальту.

Проведений в підрозділі 6.1. аналіз не дозволяє дати однозначну відповідь на питання про те, в якому ступені хімічний склад впливає на міцність волокон з модельних базальтів при стандартних умовах варіння базальтів і отримання з них стекл. Сильна залежність міцності волокон від діаметра пов'язана з умовами формування волокон, зокрема з високими швидкостями охолодження і витягування, що потребує більш детального вивчення цих процесів.

Для отримання більш детальної інформації про вплив умов формування на показники міцності волокон було виконано спеціальне аналітичне дослідження по встановленню залежності міцності волокон модельних базальтів від кінетичних і температурних режимів формування на стадії перетворення струменя розплаву в тверде волокно. Основним завданням дослідження є з'ясування можливих фізичних механізмів, що визначають залежність між швидкістю охолодження струменя скломаси і міцністю сформованого з неї волокна.

6.2.1 Оцінка тривалості перебування розплаву в зоні кристалізації

В розділі 1 відзначалося, що міцність волокна залежить від кількісного вмісту в ньому дефектів, особливо кристалічної природи. Кристалічні дефекти в волокні з'являються при їх формуванні в результаті утворення кристалічних зародків і їх подальшого зростання до критичного розміру в температурній області кристалізації. Верхня границя цієї області дорівнює температурі $T_{вгк}$, а нижня границя - температурі склування T_{gl} .

В підрозділі 1.4 надано обґрунтування використання кривих Таммана для аналізу кристалізаційної здатності розплавів силікатів, оцінки інтенсивності процесів зародження $I_{\text{цк}} = f(T_l)$ і роста $w_{\text{рк}} = f(T_l)$ мікрокристалів при формуванні волокон. Було встановлено, що чим більшу площу охоплюють криві Таммана, тим більше число мікрокристалів критичного розміру утворюється в розплаві при його охолодженні від $T_{\text{вгк}}$ до T_{gl} при формуванні волокна.

Значення $T_{\text{вгк}}$ для обох модельних розплавів приведені в табл. 2.3, а значення температури склування T_{gl} визначаються в розділі 4. Величина ширини температурного інтервалу $T_{\text{вгк}} \div T_{gl}$ для модельних стекол приведена в табл. 6.2.

Насправді кількість і розмір мікрокристалів, що утворилися в розплаві в зоні кристалізації, залежить не тільки від ширини температурного інтервалу $T_{\text{вгк}} \div T_{gl}$, але і від часу перебування розплаву в цьому інтервалі. Час, за який температура елементу розплаву після виходу з фільери стає рівною $T_{\text{вгк}}$ позначимо як $\tau_{\text{вгк}}$, а час за який елемент розплаву після виходу з фільери охолоджується до температури склування T_{gl} - як τ_{gl} . Тоді часовий інтервал $\Delta\tau_{\text{кр}} = \tau_{gl} - \tau_{\text{вгк}}$ відповідає тривалості перебування розплаву в зоні кристалізації $T_{\text{вгк}} \div T_{gl}$.

Розглянемо вплив часового інтервала $\Delta\tau_{\text{кр}} = \tau_{gl} - \tau_{\text{вгк}}$ на кристалізаційну здатність стекол, концентрацію і розмір кристалів. Параметр $I_{\text{цк}} = dc_{\text{цк}}/d\tau$ - визначає число кристалічних зародків, що виникають в одиницю часу в одиниці об'єму розплаву, а $w_{\text{рк}} = dR_{\text{рк}}/d\tau$ - збільшення лінійного розміру кристала $R_{\text{рк}}$ в одиницю часу. Тоді концентрація кристалічних зародків $c_{\text{цк}}$, що утворилися в розплаві за час проходження зони кристалізації $T_{\text{вгк}} \div T_{gl}$, визначається як,

$$c_{\text{цк}} = \int_{\tau_{\text{вгк}}}^{\tau_{gl}} I_{\text{цк}} [T_l(\tau)] \cdot d\tau, \quad (6.1)$$

а лінійний розмір кристалів, що вирости за цей час розраховується з рівняння:

$$R_{кр} = \int_{\tau_{впк}}^{\tau_{gl}} w_{рк} [T_l(\tau)] \cdot d\tau. \quad (6.2)$$

З рівнянь (6.1) і (6.2) виходить, що концентрація зародків $c_{цк}$ і розмір мікрокристалів $R_{кр}$, що утворилися в зоні кристалізації, тим менше, чим коротше проміжок часу $\Delta\tau_{кр} = \tau_{gl} - \tau_{впк}$, що визначає границі інтегрування.

Відомо, що міцність волокна залежить не стільки від концентрації кристалічних дефектів зародків $c_{цк}$, скільки від кількості дефектів на одиниці довжини волокна. Кількість кристалічних зародків - дефектів, що містяться в об'ємі волокна ΔV_{ϵ} , дорівнює $N_{цк} = c_{цк} \cdot \Delta V = c_{цк} \cdot \pi d_{\epsilon}^2 l_{\epsilon} / 4$. Тоді число дефектів, що припадають на одиницю довжини волокна, розраховується за формулою

$$\frac{N_{цк}}{l_{\epsilon}} = \frac{\pi c_{цк}}{4} \cdot d_{\epsilon}^2 \quad (6.3)$$

З формули (6.3) випливає, що число дефектів на одиниці довжини волокна буде тим менше, а отже, міцність, тим вище, чим менше діаметр одержуваного волокна. Підвищення міцності волокон зі зменшенням діаметра встановлено багатьма дослідниками, але, як зазначено в пункті 6.1.3, причини такої залежності досі є предметом дискусії. Висновок, який випливає з формули (6.3), логічно пояснює залежність міцності безперервних силікатних волокон від величини їх діаметра.

За допомогою представленої в розділі 5 математичної моделі формування безперервного волокна з струменя розплаву проведено аналітичне дослідження щодо визначення часового інтервалу зони кристалізації.

В табл. 6.2 приведені дані по температурному $T_{впк} \div T_{gl}$ і часовому $\Delta\tau_{кр}$ інтервалам зони кристалізації для обох модельних базальтів при двох T_{l0} (1450°C і 1400°C), а також від d_{ϕ} , при фіксованих значеннях рівня $H = 50$ мм і $d_{\epsilon} = 10$ мкм. Для Підгірнянського базальту значення $T_{gl} = 1034$ °C, а для Берестовецького - $T_{gl} = 958$ °C.

Таблиця 6.2- Температурний і часовий інтервали зони кристалізації в модельних стеклах при двох температурах вироблення.

Название базальта	T_{l0} , °C	$d\phi$, мм	$\tau_{\text{вгк}}$, с	τ_{gl} , с	$\Delta\tau_{кр}$ мс	$T_{\text{вгк}} - T_{gl}$ °C.
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	

Як видно з табл. 6.2. температурний інтервал зони кристалізації $T_{\text{вгк}} \div T_{gl}$ для скла складає 206°C, а для скла Берестовецького базальту він значно ширший, відповідно, 317 °C. Для визначення часового інтервалу зони кристалізації $\Delta\tau_{кр} = \tau_{gl} - \tau_{\text{вгк}}$ потрібно визначити значення $\tau_{\text{вгк}}$ і τ_{gl} . Значення $\tau_{\text{вгк}}$ для обох модельних стекол залежить від температури вироблення, а для скла Підгірнянського базальту ще і від діаметра фільери. Найменші значення $\tau_{\text{вгк}}$ відзначено для скла Берестовецького базальту. Вони складають менше 1 секунди при обох температурах вироблення. Найбільші значення $\tau_{\text{вгк}}$ спостерігаються для стекол Підгірнянського базальту при меншій температурі вироблення волокон ($T_{l0}=1400$ °C) і складають більше 2 секунд. При збільшенні температури вироблення до 1450°C значення $\tau_{\text{вгк}}$ зменшуються. Збільшення діаметра фільери також призводить до зниження $\tau_{\text{вгк}}$. Така ж закономірність спостерігається, в цілому, і для показників часу початку склування τ_{gl} розплавів модельних стекол. Розглянемо в якому модельному склі і при яких параметрах буде найбільший і найменший час перебування розплаву в області кристалізації $\Delta\tau_{кр}$. З табл. 6.2. видно, що найменший часовий інтервал кристалізації спостерігається при формуванні волокон з розплавів Підгірнянського

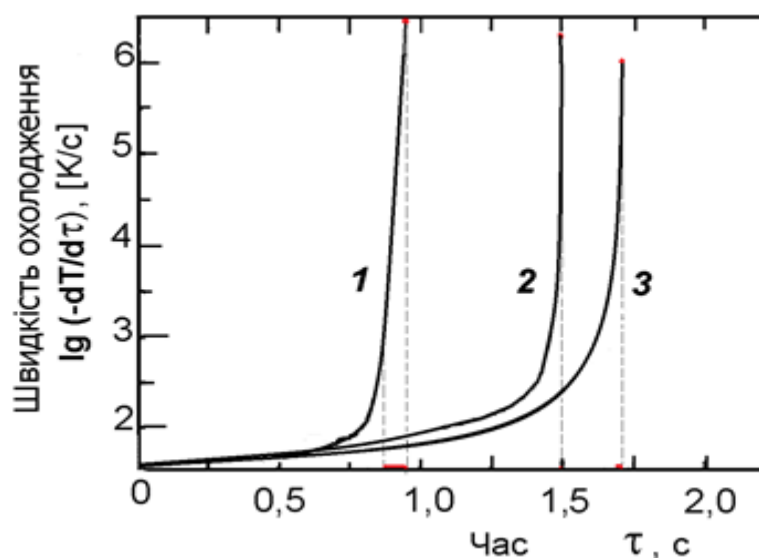
базальту з фільтр діаметром 2,2 мм при температурі 1450°C ($\Delta\tau_{кр} = 10$ мс). При зниженні температури вироблення до 1400°C цей час зростає до 75 мс. Зниження діаметра фільтри до 1,8 мм для Підгірнянського базальту збільшує значення $\Delta\tau_{кр}$. Найбільші значення часового інтервалу кристалізації відзначаються при формуванні волокон з розплавів Берестовецького базальту ($d_{\phi} = 1,8$ мм), від $\Delta\tau_{кр} = 108$ мс при $T_{l0} = 1450^{\circ}\text{C}$ до $\Delta\tau_{кр} = 352$ мс при $T_{l0} = 1400^{\circ}\text{C}$.

Таким чином, при отриманні волокон слід вибирати такі умови і режими формування, які забезпечать охолодження розплаву від температури $T_{вгк}$ до температури T_{gl} за мінімально короткий час $\Delta\tau_{кр}$. При цьому зменшується кристалізаційна здатність скломаси і, як наслідок, забезпечується зниження кількості мікродфектів і, відповідно, підвищення механічної міцності волокна.

6.2.2 Ступінь охолодження струменя розплаву в залежності від часу перебування в зоні кристалізації та в області склування

За допомогою математичної моделі формування волокон проаналізуємо як змінюється швидкість охолодження розплавів модельних базальтів в зоні кристалізації $T_{вгк} \div T_{gl}$ від моменту часу $\tau_{вгк}$ до часу початку склування τ_{gl} і величину швидкості охолодження скломаси при твердінні в області склування від T_{gl1} до T_{gl2} .

Представлено розрахункові дані залежності логарифма швидкості охолодження елемента скломаси $\lg(dT_l/d\tau)$ від часу τ з моменту його виходу з фільтри для обох модельних базальтів і при різних діаметрах фільтри (рис. 6.1).



- 1 - Берестовецький базальт ($d_\phi = 1.8$ мм); 2 - Підгірнянський базальт ($d_\phi = 2.2$ мм);
 3 - Підгірнянський базальт ($d_\phi = 1.8$ мм); $T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$, $H = 50$ мм, $d_\phi = 10$ мкм

Рис.6.1. Залежність логарифма швидкості охолодження елемента скломаси $\lg(dT_l/d\tau)$ від часу τ з моменту його виходу з фільтри.

Режимні параметри - температура вироблення $T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$, діаметр волокна $d_\phi = 10$ мкм і рівень розплаву $H = 50$ мм. На рис. 6.1 видно, що при наближенні до зони кристалізації нахил залежностей $\lg(dT_l/d\tau) = f(\tau)$ збільшується і наростання швидкості охолодження посилюється. Швидкість охолодження елемента розплаву на початку зони кристалізації $T_{\text{вгк}} \div T_{gl}$ при температурі $T_{\text{вгк}}$ для кожного базальту і за час $\tau_{\text{вгк}}$, за який розплав охолоджується до цієї температури, складає величину порядку 10^2 - 10^3 К/с (відповідно, значення $\lg(dT_l/d\tau)$ знаходяться в інтервалі від 2 до 3). В зоні кристалізації наростання швидкості охолодження посилюється. За час перебування в зоні кристалізації, $\Delta\tau_{kr}$ - величина порядку 10^{-1} - 10^{-2} секунд, швидкість охолодження елемента розплаву в кінці зони кристалізації, при температурі $T_l \cong T_{gl}$, якій відповідає значення τ_{gl} , зростає до значень порядку

10^5 - 10^6 K/c (значення $\lg(dT_l/d\tau)$ знаходяться в інтервалі від 5 до 6), тобто $dT_l/d\tau$ зростає в сотні разів.

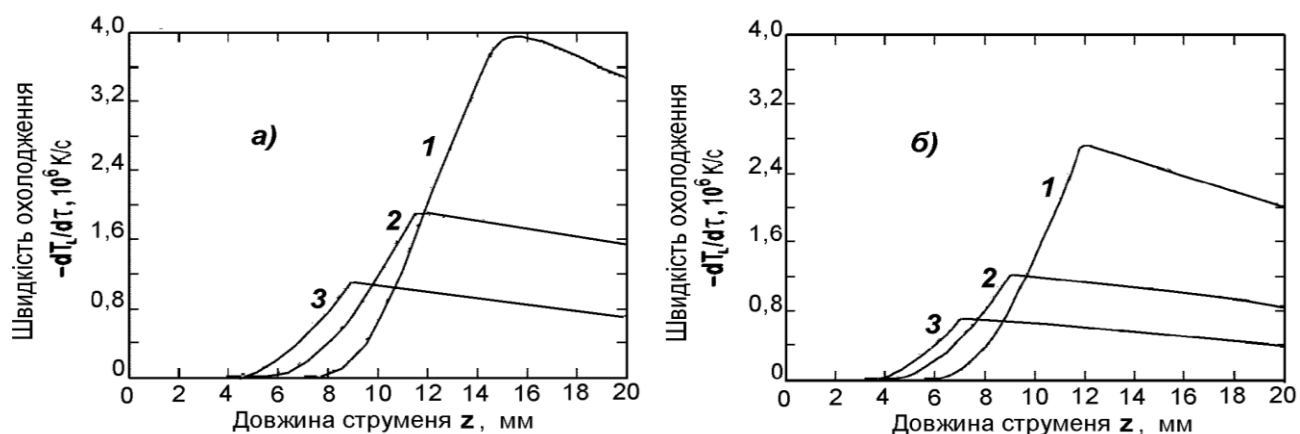
Розраховано величину швидкості охолодження в області склування для обох модельних базальтів. Вплив швидкості охолодження на величину T_{gl} було розглянуто в 4 розділі. Температурний інтервал склування $T_{gl1} \div T_{gl2}$ складає 23-26 °C. Найбільш інтенсивне охолодження скломаси відбувається впродовж часу порядку 10^{-4} - 10^{-5} с. Таким чином, при склуванні високі значення швидкості охолодження проявляються в надзвичайно вузькому інтервалі часу. При цьому відбувається різке зменшення діаметру струменя і збільшення його швидкості до максимального, а також здійснюється трансформація скломаси з текучого стану в твердий.

В роботі [79] показано, що найбільш небезпечним місцем для виникнення мікродефектів, є область переходу від першої ділянки луковиці до другої, де температура скломаси наближається до температури максимуму кристалізації.

6.2.3 Вплив режимних параметрів формування на швидкість охолодження розплаву і на міцність волокон модельних базальтів

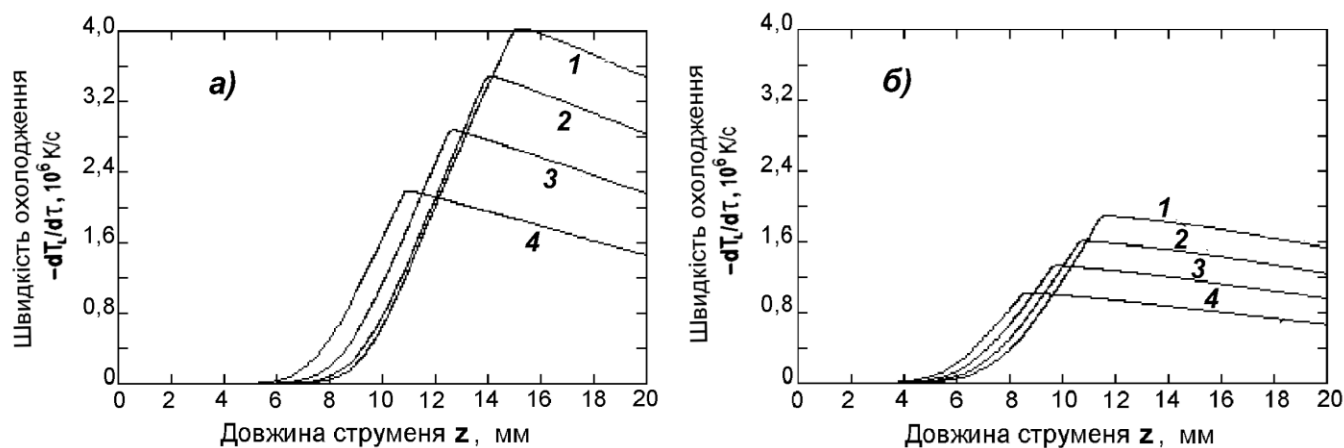
За допомогою математичної моделі витягування безперервного волокна з струменя розплаву проведемо аналітичне дослідження щодо визначення швидкості охолодження обох модельних базальтів в області формування в залежності від режимних параметрів. На рис. 6.2 і 6.3 для волокон з $d_g = 10$ мкм показано, як змінюється швидкість охолодження по довжині струменя для модельних розплавів при різних значеннях режимних параметрів.

На рис. 6.2 та 6.3 видно, що на просторовій шкалі z швидкість охолодження плавно змінюється з відстанню, проходячи через максимум.



1 - Берестовецький базальт ($d_\phi = 1.8$ мм); 2 - Підгірнянський базальт ($d_\phi = 2.2$ мм);
3 - Підгірнянський базальт ($d_\phi = 1.8$ мм); а - $T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$; б - $T_{l0} = 1400^\circ\text{C}$

Рис. 6.2 - Зміна швидкості охолодження $dT_l/d\tau$ скломаси модельних базальтів по довжині струменя Z для двох початкових температур, при $H = 50$ мм; $d_\phi = 10$ мкм



1 - $H = 50$ мм; 2 - $H = 40$ мм; 3 - $H = 30$ мм; 4 - $H = 20$ мм

а - Берестовецький базальт ($d_\phi = 1.8$ мм); б - Підгірнянський базальт ($d_\phi = 2.2$ мм).

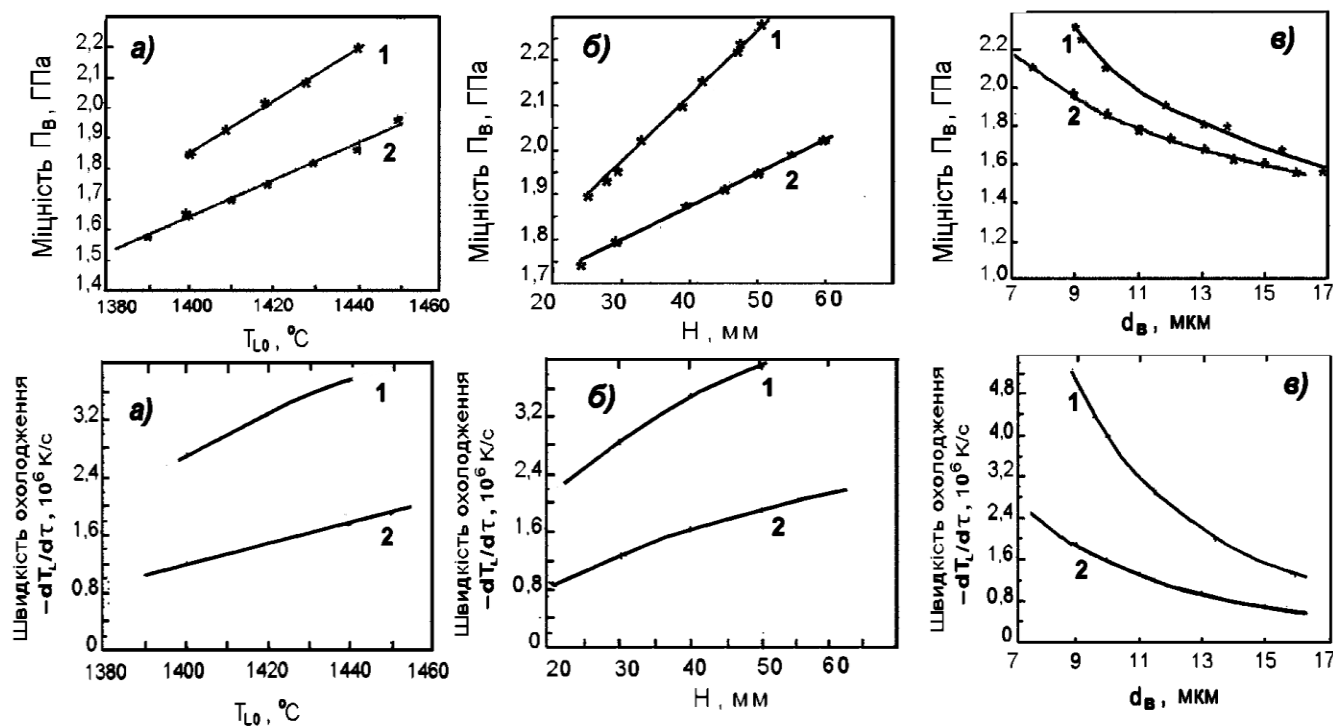
Рис.6.3 - Залежність швидкості охолодження скломаси розплавів модельних базальтів $dT_l/d\tau$ від відстані по довжині струменя при різних значеннях рівня H при $T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$; $d_\phi = 10$ мкм

Максимуми на кривих $dT_l/d\tau = f(z)$ відповідають температурам $T_l \cong T_{gl}$, для заданого режиму, тобто визначають відстань z від виходу з фільєри до зони склування. Для Берестовецького базальту, на широкій ділянці струменя - від 6 до 20 мм, значення швидкості охолодження досить великі. Найбільші значення максимумів спостерігаються для Берестовецького базальту при $T_{l0}=1450$ °C і великих значеннях H . Така ж закономірність для характеру залежностей $dT_l/d\tau = f(z)$ спостерігається і для Підгірнянського базальту, але криві проходять значно нижчі (значеннях $dT_l/d\tau$ менші), а максимуми спостерігаються ближче до фільєри. При зменшенні H значення $dT_l/d\tau$ суттєво зменшуються (рис. 6.3).

Аналіз результатів аналітичного дослідження по визначенню швидкості охолодження струменя розплавів в процесі витягування волокон і експериментальних даних по виміру міцності волокон модельних базальтів, розглянутих в розділі 2, дозволяє зробити висновок, що режими формування, які сприяють збільшенню швидкості охолодження розплаву, забезпечують також підвищення міцності волокон. Цей висновок ілюструють графічні залежності, які представлені на рисунках 6.4.

На графіках верхнього ряду рис. 6.4 наведено результати експерименту по вимірюванню міцності волокон Берестовецького і Підгірнянського базальтів в залежності від режимних параметрів $\Pi_e = f(T_{l0})$, $\Pi_e = f(H)$ $\Pi_e = f(d_e)$ (по даним табл. 2.9 - 2.11) при фіксованих значеннях інших параметрів. На графіках нижнього ряду рис. 6.4 наведено результати аналітичного розрахунку по рівнянням моделі швидкості охолодження струменя розплаву цих базальтів в залежності від тих же режимних параметрів $dT_l/d\tau = f(T_{l0})$, $dT_l/d\tau = f(H)$, $dT_l/d\tau = f(d_e)$ при фіксованих значеннях інших параметрів.

Загальною закономірністю представлених на рис. 6.4 даних є той факт, що за одних і тих же умов формування, швидкість охолодження струменя розплаву $dT_l/d\tau$ і міцність отриманого волокна Π_e у Берестовецького базальту вищі, ніж у Підгірнянського базальту.



а - 1 – Берестовецький, 2 – Підгірнянський ($d_{\phi} = 2,2$ мм); б, в - 1 - Берестовецький ($T_{l0} = 1440$ °C); 2 - Підгірнянський ($d_{\phi} = 2,2$ мм, $T_{l0} = 1450$ °C)

Рис. 6.4. -Порівняння залежностей P_B (верхній ряд) та $dT_l/d\tau$ в області склування (нижній ряд) для модельних базальтів від режимних параметрів: температури T_{l0} , при $H = 50$ мм, $d_B = 9$ мкм (а); рівня H , при $d_B = 9$ мкм (б); діаметра волокна d_B , при $H = 50$ мм (в).

На рис. 6.4, а видно, що з підвищенням T_{l0} росте як інтенсивність охолодження розплава, так і міцність волокна. З рис. 6.4, б витікає, що підвищення H призводить до зростання $dT_l/d\tau$ і до збільшення міцності волокна. На рис. 6.4, в показано, що $dT_l/d\tau$ і P_B тим вище, чим менше d_B .

Правомочність припущення про швидкості зростання дефектів в скляних волокнах підтверджують експериментальні дослідження по визначенню розмірів і концентрації мікротріщин в скляному волокні в залежності від його діаметру [278].

Представлені на рис. 6.4 комплекс експериментальних і теоретичних результатів дозволяють зробити узагальнювальний висновок, що для усього температурного інтервала вироблення БНВ з модельних базальтів, при різних

значеннях H , масової витрати розплаву і швидкості витягування, збільшення $dT_l/d\tau$ в області склування сприяє підвищенню міцності отриманих волокон.

В табл. 2.12 приведені результати по отриманню волокон з стекол з Підгірнянського базальту при примусовому охолодженні підфільєрної зони за допомогою водяного холодильника. Розміри холодильника дозволяли охолоджувати верхню частину струменя-луковиці довжиною близько 10 мм. Міцність отриманого волокна при цьому досягала 2250 МПа, що вище, ніж у волокон отриманих без примусового охолодження, при тих же режимних параметрах формування волокон. Підвищення міцності скляних волокон при використанні примусового охолодження підфільєрної зони відмічається, зокрема в роботі [1]. При цьому, як було зазначено в розділі 1, багато дослідників [1-2; 34; 46; 52; 79; 138; 193; 217-220] вважають інтенсивне охолодження розплаву на стадії формування одним з важливих факторів підвищення міцності волокон і зниження концентрації в ньому дефектів.

В роботі [206] показано, що розмір дефектів на поверхні і в об'ємі безперервних базальтових волокон обумовлен наявністю алюмосилікатних кластерів, які змінюються від 1 до 30 нм, залежно від умов охолодження при витягуванні.

Ці експериментальні результати підтверджують висновки аналітичних досліджень з використанням чисельних методів про вплив швидкості охолодження в області формування на міцність силікатних волокон. Так в роботі [132] вважають, що висока міцність тонких скляних волокон пов'язана зі збільшенням швидкості охолодження розплаву і, відповідно, підвищенням температури склування при зменшенні діаметру волокна, що виробляється. Автори пояснюють це тим, що до моменту початку склування гратчаста структура недостатньо полімеризована і скло маса в зоні склування менш ущільнена і має більшу плинність, що призводить до істотного скорочення часу релаксації напруги і уповільнення швидкості зростання дефектів і тріщин критичного розміра.

О. Кнэпп [227-228] зв'язує підвищення міцності тонких волокон при швидкому охолодженні розплаву з тим, що міцність залежить від відношення поверхні елементу волокна до його об'єму. Аналогічне пояснення про швидке збільшення поверхні струменя при охолодженні на стадії склування пропонує і М. Лунд [46].

6.3 Вплив термообробки на кристалізацію та міцність волокон

В розділі 2 приведені дані залежності міцності волокон з модельних базальтів від температури обробки при однаковому часі витримки. З табл. 2.13 видно, що зниження міцності для волокон обох базальтів відбувається вже при 300°C і при подальшому підвищенні температури зростає. Починаючи з 500 °C міцність волокон з Берестовецького базальту сильно зменшується і складає менше половини від значення міцності вхідних волокон, а вже при 600 °C їх міцність складає всього п'яту частину від початкових значень. В той же час, при тих же температурах обробки міцність волокон з Підгірнянського базальту залишається ще достатньо високою в порівнянні з початковою і при 700 °C складає третину від міцності необроблених волокон. В роботі [87] нами показано, що для волокон з досліджуваних базальтів збільшення часу витримки при термообробці від 5 до 30 хвилин приводить до додаткового зниження їх міцності. Ці результати узгоджуються з даними інших авторів для базальтових волокон [230-235].

Причини зниження міцності волокон як показано в розділі 1 пояснюється кристалізацією волокон на границі розділу фаз і появі утворенням кристалітів і появі нових поверхневих дефектів .

Різниця в залежностей міцності волокон від температури обробки модельних базальтів, при однакових умовах термообробки, залежить від складу модельного базальту та термічної історії одержання волокна. По даним табл. 6.2 температурна і часова зони кристалізації для базальтових розплавів Берестовецького базальту при охолодженні в процесі формування волокон значно ширше ніж для Підгірнянського базальту. Це обумовлює появу великої кількості мікрокристалічних зародків, частина з яких ще не встигли розвинути в зформованому волокні. Після термообробки ці зародки починають поступово зростати і перетворюються у кристаліти, які стають дефектами, що спричиняють руйнування волокна. Як показано вище, цей процес присутній в волокнах обох базальтів, але в волокнах Берестовецького базальту він більш виражений.

Можно дійти висновку, що висока концентрація дефектів і, особливо, мікрокристалічних зародків у волокнах, які є присутніми в них до термообробки є недопустима. Це може призвести до зниження експлуатаційних якостей виробів на основі силікатних волокон і призвести до зменшення їх довговічності.

6.4 Вплив умов формування і термообробки на мікропористу структуру базальтових волокон

Результати дослідження капілярно-пористої структури неперервних волокон одного з модельних базальтів, що представлені в розділі 2, показали що структура досліджених волокон не є суцільною. Об'єми несучільностей розвинуті переважно в області мезопор. Таким чином, в базальтових волокнах з модельного базальту окрім мікрокристалічних дефектів присутні і мікроефекти у вигляді пор нанорозмірів. Це підтверджує висновок, що базальтові волокна можна віднести до наноструктурованих [6]. В волокнах також присутні і неструктурні газові включення діаметром 0,5-2 мкм. На мікропористу структуру і розвиток пор, також, як і на кристалічну фазу в базальтових волокнах впливають умови їх формування. Так зменшення температури вироблення волокон T_{l0} з 1450 °С до 1400 °С призводить до значного збільшення їх поруватості, сумарного об'єму, та об'єму і поверхні мезопор (табл. 2.14).

Передбачається, що дефекти у вигляді пор існують в розплаві до початку витягування волокна. Розглянемо поведінку пор в процесі формування волокон з розплаву при його охолодженні і витягуванні під дією розтягуючого напруження P_{str} від намотуючого пристрою і потім розподіленими по волокну. Проаналізуємо еволюцію пор в рамках реологічної теорії спікання Скорохода [279] і для аналізу використаємо рівняння для одноосного розтягування пористого тіла при спіканні:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{\theta}{4\mu} \cdot [p_{str} / (1 - \theta)^2 - 9\sigma / r_0], \quad (6.4)$$

де θ - пористість, r_0 – середній радіус пор.

Це рівняння відображає конкуренцію двох чинників - одноосного розтягування, яке сприяє розвитку дефектів (зростанню поруватості) і поверхневого натягнення, обумовленого дією внутрішніх лапласівських (капілярних) сил, що сприяє їх частковому «заліковуванню». Перший чинник представлений першим доданком в правій частині рівняння (6.4) і відображає розвиток дефектів при нехтуванні капілярними силами. Другий доданок в рівнянні (6.4) відображає процес «заліковування» дефектів (зниження поруватості) у відсутності розтягування.

В нашому випадку, на відміну від спікання, поверхнєве натягнення є функцією температури і зростає, відповідно, з зменшенням температури струменя, як представлено в рівнянні (2.10). Розподіл залежності $p_{str} = f(z)$ розраховується за допомогою матмоделі (розділ 5). Пористість базальтових волокон θ представлена в табл. 2.14. Якщо знехтувати несистемними макроскопічними включеннями і врахувати що, як показано в розділі 2, діаметри більшості пор у досліджених волокнах лежать в області менше 100 нм, то значення r_0 можна оцінити величиною порядку 50 нм.

Розглянемо еволюцію пор на прикладі Підгірнянського базальту. При температурі вироблення $T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$ поверхневий натяг $\sigma = f(T_l)$ згідно з рівнянням (2.11) змінюється, від значення $\sigma = 0,366 \text{ Н/м}$ при T_{l0} , потім, на початку струменя ($T_l = T_{lk} \approx 1370^\circ\text{C}$) значення $\sigma = 0,45 \text{ Н/м}$ і до значення $\sigma = 0,572 \text{ Н/м}$ в області склування ($T_{gl} = 1034^\circ\text{C}$). При цьому, на початку струменя значення p_{str} складає менше 10^3 Па , та зростає до максимального при T_{gl} . Для волокон діаметром $d_\phi = 10 \text{ мкм}$, які витягувалися з фільтр з $d_\phi = 1,8 \text{ мм}$, максимальні значення розтягуючого напруження становить $16,5 \text{ МПа}$, а для волокон, які отримані на фільтрі діаметром $d_\phi = 2,2 \text{ мм}$, $p_{str} = 20,9 \text{ МПа}$.

Згідно з рівнянням (6.4) враховуючи, що $\theta \ll 1$, перший доданок у великих скобках, близький до значення p_{str} . Другий доданок, відповідно, $9\sigma/r_0$. При

сталості r_0 , у верхній частині струменя можна записати $p_{str} \ll 9\sigma / r_0 \sim 10^8$. При цих умовах проходять переважно процеси «заліковування» і кількість пор зменшується. Величина $p_{str} = f(z)$ при наближенні до зони твердіння зростає на 3-4 порядки і досягає величини порядку 10^7 , а $9\sigma / r_0$ збільшується незначно, тоді $p_{str} < 9\sigma / r_0$. При цьому кількість пор не зростає, але зменшується не так швидко.

При температурі вироблення $T_{l0} = 1400^\circ\text{C}$ змінення $\sigma = f(T_l)$ відбувається від $\sigma = 0,42$ Н/м, при T_{l0} , потім, на початку струменя, де $T_l = T_{lk} \approx 1320^\circ\text{C}$, $\sigma = 0,48$ Н/м, а в області склування збільшується до $\sigma = 0,572$ Н/м. При цьому, значення p_{str} при зміні температури струменя будуть більше, чим відповідні показники p_{str} при витягуванні волокон при $T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$. На початку струменя також дійсно співвідношення $p_{str} \ll 9\sigma / r_0$, але при наближенні до зони склування p_{str} зростає більш інтенсивніше і досягає більших значень, чим у випадку формування при $T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$, і зменшення поруватості θ буде відбуватися не так швидко. Тому, навіть при однакових початкових значеннях θ і r_0 , значення θ у волокні, виробленому при $T_{l0} = 1400^\circ\text{C}$ буде більшим, чим виробленому при $T_{l0} = 1450^\circ\text{C}$, що підтверджено експериментально (табл. 2.14). Таким чином, можна зробити висновок, що зниження температури вироблення волокон T_{l0} з розплаву Підгірнянського базальту сприяє збільшенню кількості дефектів у волокні в вигляді мікропор.

В той же час, за умов зниження температури T_l у струмені, з часом інтенсифікується процес кристалізації. Згідно з літературними даними, що проаналізовані в розділі 1, кристалічні зародки спочатку виникають у вигляді вкраплень 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, так званих,

щілиноподібних пор, що може призводити до додаткового пороутворення. Цей феномен було враховано в узагальненій моделі В. В. Скорохода, де з певного часу витягування спостерігається тимчасове домінування процесу зростання пор над процесами ущільнення.

В зв'язку з цим, подальші дослідження еволюції пор в процесі витягування БНВ і при їх термообробці є перспективними і набувають важливого значення для покращення характеристик міцності волокон.

6.5 Аналіз і узагальнення отриманих результатів досліджень і їх практичне застосування

За результатами даної роботи можна зробити висновки, що режими одержання стекл і розплавів з модельних базальтів, їх фізико-хімічні властивості, які залежать від хімічного складу породи і базальтового скла та пов'язані з ними умови, при яких вироблялось волокно, впливають на його структуру, ступінь дефектності і міцність.

Як показано в розділі 2, стекла з Берестовецького базальту мають більшу кристалізаційну здатність і меншу в'язкість в порівнянні з стеклами з Підгірнянського базальту. Це пояснює відмінності при формуванні волокон з різних модельних базальтів. Зокрема, протікання розплаву через фільтру проходить з різною швидкістю. Також відмічено особливості охолодження розплавів з різною в'язкістю в фільтрі. Це визначає відмінність умов формування вже на виході з фільтри при однакових початкових параметрах формування: температури вироблення T_{l0} і рівня в тиглі H .

За результатами аналітичних досліджень з застосуванням математичної моделі показано, що зміна температури, в'язкості та швидкості охолодження розплавів в струмені для різних базальтів відрізняються. З цим пов'язана і суттєва різниця в протіканні процесів, що відбуваються при формуванні волокон з різних базальтів і відмінності в їх структурі, ступені дефектності і характеристиках міцності до і після термообробки. Так, більша міцність волокон однакового діаметру і при однакових температурах T_{l0} і рівнях H , отриманих з Берестовецького базальту, незважаючи на

велику кристалізаційну здатність і широкий інтервал кристалізації може бути пов'язана, зокрема, з великою швидкістю охолодження його розплаву при проходженні цієї зони і особливо при склуванні. Більші показники міцності тонких волокон, які отримують з більшою швидкістю витягування, пояснюється зниженням дефектності їх структури при значних швидкостях охолодження. При більш оптимальних режимних параметрах в процесі формування волокон розмір мікрокристалів, що утворилися в ньому, недостатньо великі для створення значних дефектів в волокні, що суттєво впливало б на значення їх міцності. Але при отриманні волокон при неоптимальних режимних параметрах їх розвинена кристалічна структура не тільки знижує міцність вихідних волокон, але і сприяє їх зниженню при нагріві.

Досліди по термообробці моделюють вплив термічної нагрівки на матеріал при його експлуатації. Після термообробки силікатних волокон, в результаті кристалізації мікрокристалічні зародки збільшуються до великих розмірів і у вигляді кристалітів спричиняють різке зменшення міцності волокон. Тому висока концентрація мікрокристалічних зародків, присутніх в вихідних волокнах є недопустимою.

При термообробці спостерігається також і розвиток мікродефектів у вигляді пор. Якщо вплив термообробки на розвиток дефектів за рахунок збільшення кристалічної фази в волокні, її стрімкий ріст при нагріванні добре вивчен багатьма дослідниками, то розвиток пор в базальтових волокнах ще недостатньо досліджен, в тому числі і в даній роботі. Можна припустити, що в процесі термообробки структура волокон стає більш рихлою, а поруватість волокон призводить до підвищення дефектності волокон, що наряду з дефектами кристалічної природи призводять до стрімкого зниження міцності при термообробці при 700 °С. При розвитку та агрегації цих дефектів можуть виникати дефекти значно більших розмірів, які суттєво впливають на характеристики міцності волокон.

Практичне значення отриманих результатів досліджень для виробництва БНВ заключається в застосуванні нового емпіричного рівняння для оцінки дебіту (витрати) розплавів через фільтри живильників. За результатами даного

дослідження показано, що діаметр фільєри разом з іншими факторами впливає на умови формування волокон і їх механічні властивості. За матеріалами дисертації проведено оптимізацію режимів формування і технологічних параметрів виробництва БНВ, що підтверджено актом впровадження на ТОВ ВКП «Чернівецький завод теплоізоляційних матеріалів» від 18 січня 2021 р.

Врахування результатів даної роботи дозволить обґрунтувати вибір сировини для отримання НСВ і БНВ з необхідними властивостями. Можна дійти висновку, що присутність в великій кількості мікрокристалів і пор в вихідному волокні може призвести до зниження його експлуатаційних якостей. Отримані результати мають важливе практичне значення для вироблення та експлуатації базальтоволоконних композитів і інших виробів та їх довговічності.

Результати проведених в дисертації комплексних експериментальних і теоретичних досліджень покращить управління технологічними параметрами виробництва якісних скляних і базальтових волокон з високими і більш стабільними характеристиками міцності при експлуатації. Підвищення і стабільність характеристик міцності неперервних силікатних волокон можна забезпечувати контролем режимних параметрів, зниженням градієнтів по фільєрному полю живильника, додатковому охолодженню підфільєрної зони.

6.6 Висновки по розділу 6

1. Порівняльний аналіз впливу окремих окислів, що входять до хімічного складу скла модельних базальтів, на міцність одержуваних з них волокон не дозволяють зробити однозначний висновок відносно очікуваних показників міцності.
2. Встановлено, що збільшення часу і температури витримки розплаву модельного базальту при одержанні стекол, а також примусове охолодження підфільєрної зони покращують характеристики міцності отриманих волокон.

3. Показано, що число та розмір кристалічних дефектів залежать від ширини температурного інтервалу зони кристалізації і особливо від тривалості перебування розплаву усередині цієї зони.
4. За допомогою математичної моделі встановлені кількісні показники часу перебування в зоні кристалізації та швидкості охолодження розплавів модельних базальтів в залежності від режимних параметрів формування волокон.
5. Показано, що для розплаву Берестовецького базальту температурна зона кристалізації ширша і час перебування в ній довше, ніж для розплаву Підгірнянського базальту при всіх режимних параметрах формування.
6. Показано, що швидкість охолодження скломаси в області склування найбільша. Величина цього максимуму зростає при збільшенні швидкості витягування волокна і, відповідно, з зменшенням його діаметру. При зростанні температури вироблення і рівня розплаву в живильнику, а також діаметра фільтри значення екстремумів залежності $dT_l/d\tau = f(z)$ теж зростає.
7. Встановлено, що найбільша міцність зафіксована в волокнах з модельних базальтів, які зформовані при таких режимах і параметрах формування, коли швидкість охолодження при склуванні скломаси найвища. При цьому, їх поверхня гладка і більш однорідна, а кількість дефектів у вигляді пор і мікрокристалів мінімальна.
8. Значне зниження міцності волокон з Берестовецького базальту після термообробки, в порівнянні з волокнами з Підгірнянського базальту, пояснюється тим, що кристалізація волокон проходить інтенсивніше, завдяки росту більшої кількості мікрокристалічних зародків, що утворились в зоні кристалізації при формуванні.
9. Показано, що на розвиток пор в процесі формування волокон впливають температура вироблення, поверхневий натяг і розтягуюче напруження. Встановлено, що термообробка базальтових волокон впливає на їх мікропористу структуру і призводить до збільшення поруватості волокон.

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 стекол, 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 несцільностей 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 фільєрі при формуванні волокна в залежності від параметрів формування - температури вироблення і рівня розплаву в живильнику, реологічних властивостей (в'язкість, густина) розплавів і геометричних розмірів фільєр, 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 фільєри.

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

6. Із застосуванням рівняння Фогеля-Фулчера-Таммана для стекл 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Асланова М.С. Стекланные волокна. / М.С. Асланова, Ю.И Колесов, В.Е. Хазанов, М.Д. Ходаковский, В.Е. Шейко; под ред. Аслановой М.С. М.: Химия - 1979. –256 с.
2. Гутников С.И. Стекланные волокна /С.И. Гутников, Б.И. Лазорак, А.Н. Селезнев –М.: Изд. МГУ. – 2010.–53 с.
3. Джигирис Д.Д. Базальтоволоконистые материалы / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова, В.П. Сергеев. –М.: ВНИИЭСМ, -1989. – сер. 6, вып. 3, –73 с.
4. Сергеев В.П. Базальтоволоконисті матеріали та композиції на їх основі - матеріали ХХІ століття / В.П.Сергєєв. // Наука та інновації. – 2005. – №6. – С.91–101.
5. Углеродные волокна и углекомпози́ты /пер. с англ. Под ред. Э.Фитцера . –М.: Мир. 1988. –336 с.
6. Милейко С.Т. Композиты и наноструктуры/ С.Т. Милейко //Композиты и наноструктуры. –2009.–№1.–С.6-37.
7. Базальтоволоконистые композиционные материалы и конструкции. Сб.статей. - Киев: Наукова думка, 1980. –230 с.
8. Singha K. A short review on basalt fiber /Kunal Singha //Int. Journ. of Textile Sci. – 2012. –Vol.1, N4. –pp.19–28.
9. Junlong Zh. Investigation on the alkali – resistance properties of basalt fiber reinforced plastics bar in concrete / Zh. Junlong, Xu Chunxia, Jiang ShiYong // Advanced Material Research (China). –2011. –Vol.284-286, p.182-186.
10. Sim J. Characteristic of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures. / J. Sim, C. Park, D. Moon //Composites, Part B: Engineering. –2005. – Vol.36, N6-7. – p. 504-512.
11. Артеменко С.Е. Полимерные композиционные материалы на основе базальтовых, стекланных и углеродных волокон. / С.Е Артеменко. Ю.А. Кадыкова // Химические волокна. –2008.–№1.– С.30–32.
12. Сергеев В.П. Проблемы создания и производства базальтовых волоконистых

- материалов и изделий на их основе. / В.П. Сергеев. // Сб. Композиционные материалы на основе базальтовых волокон. – Киев: ИПМ, 1989. –С. 3–8.
13. Колесов Ю.И. Типы и составы стекол для производства непрерывного стеклянного волокна / Ю.И. Колесов, М.Ю. Кудрявцев, Н.Ю. Михайленко // Стекло и керамика. –2001. № 6. С. 5–10.
 14. Дубовый, В.К. Стеклянные волокна: Свойства и применение / В.К. Дубовый СПб. : Нестор, 2003. –129 с.
 15. Никитин Н.И. Эффективность базальтового волокна / Н.И. Никитин // Межотрасл. альманах «Деловая слава России» –2008. – №2. – С. 112–113.
 16. Микрюкова О.А. Экономические аспекты производства и применения непрерывного базальтового волокна / О.А. Микрюкова. –Доклады 4-й Всероссийской науч.-практ. конф. – М.: ФГУП “ЦНИИХМ”– 2006. – С.189-194.
 17. Громков Б.К. Горные породы для производства базальтовых волокон / Б.К. Громков, Л.Н. Смирнов, А.Н. Трофимов и др. //Сб. Волокнистые материалы из базальтов Украины, Киев: Наукова думка, –2008. –С. 31–35.
 18. Джигирис Д.Д. Базальтовое непрерывное волокно / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова, В.Д. Горбинская, Л.Н Бомбырь. // Стекло и керамика. –1983. - №9.- С. 14–16.
 19. Трефилов В.И. Минерально-сырьевая база горных пород Украины для производства волокон. /В.И. Трефилов, М.Ф. Махова, Д.Д. Джигирис и др. –М: ВНИИЭСМ. –1992. –сер. 6, вып. 2 – 88 с.
 20. Махова М.Ф. Горные породы Украинской ССР – сырье для производства волокон / М.Ф. Махова, Е.С. Мищенко, А.К. Волынский, Д.Д. Джигирис. // Базальтоволокнистые композиционные материалы и композиции. Сборник научных трудов. - К.: Наук. думка, –1980. – С.3-36.
 21. Бочарова И.Н. Горные породы как однокомпонентное сырье для производства базальтовых волокон / И.Н Бочарова, Г.Ф. Горбачев, А.С. Грицак, Н.П. Мироненко. –В сб. докладов Межд. научно-технич. семинара «Новые материалы и инструменты» 1-3.12.2005 г., Киев - 2005. – с. 3-8.

22. Новицкий А.Г. Базальтовое сырьё. Технология выбора для производства волокон различного назначения / А.Г. Новицкий // Хімічна промисловість України. 2003. №2 с.47–52.
23. Velpari V. Alkali resistance of fibers on cement. / V. Velpari, B.E. Ramachandran, T.A. Bhaskaran, B.C. Pai, N. Balasubramanian // J. Mater. Sci. – 1980.– Vol.15, p. 1579–1584.
24. Рабинович Ф.Н. Устойчивость базальтовых волокон в среде гидратирующихся цементов. / Ф.Н. Рабинович, В.Н. Зуева, Л.В. Макеева // Стекло и керамика. 2001. №12. С. 29-32.
25. Оснос С.П. Характеристики непрерывных базальтовых волокон и области их применения / С.П. Оснос. – Доклады 4-й Всероссийской н.-пр. конф. –М.: ФГУП “ЦНИИХМ ” 2006. – С.183-189.
26. Saravanan L. Spinning in rock's – basalt fibres/ /D/Saravanan //Journ. of Institution of Engineers (India). Textile engineering division.–2006. –Vol.86, Feb. –pp.39–45.
27. Васекин В.В. Аналитический обзор разработанных и реализованных в РФ технологий производства волокон из базальтовых расплавов фильерным способом / В.В. Васекин, С.Л. Перельман, В.В. Улыбышев. // Докл. II Междунар. конф. "Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего. Берлин ПМ'2006". –М.: АСМИ. –2007, С.194–196.
28. Эйтель, Ф.И. Физическая химия силикатов. Текст. / Ф.И. Эйтель –М.: Химия 1965. –988 с.
29. Шульц, М.М. Современные представления о строении стекол и их свойствах. / М.М. Шульц, О.В. Мазурин Л.: Наука, 1988. –198 с.
30. Ботвинкин О. К. Стеклообразное состояние/ О.К. Ботвинкин. –М. –Л.: Изд. АН СССР, 1965.
31. Махова М.Ф., Амфиболиты однокомпонентное сырьё для минеральных волокон. / М.Ф. Махова, Е.С. Мищенко, В.П. Кривонос, А.А. Бочков // Разведка и охрана недр. - 1989.- №8.-С. 17-21.

32. Махова М.Ф. Взаимосвязь вязкости расплава и состава горных пород при получении стеклянных волокон / М.Ф. Махова, В.П. Сергеев, Е.Б. Зайдлин. Б.Х. Хан // Стекло и керамика. – 1990. №10.– С. 19–21.
33. Додис Г.М. Структура расплава из базальтовых горных пород / Г.М. Додис, И.В. Кудинова // Журнал технических наук. Манас. – 2001.–№1.– с.1–17.
34. Аблесимов Н.Е. Релаксационные эффекты в неравновесных конденсированных системах. Базальты: от извержения до волокна / Н.Е. Аблесимов, А.Н. Земцов – М.: ДВО РАН, 2010. – 400 с.
35. Дубровский В.А. Свойства расплавов основных магматических горных пород Украины и волокон на их основе. / В.А. Дубровский, А.Ф. Махова, В.А. Рычко и др.// Сб. статей «Волокнистые материалы из базальтов Украины. Укр. филиал ВНИИ Стеклопластиков и стекловолокна. Киев. Изд-во Техника. -1971. -С.1-8.
36. Гутников С.И. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон /С.И. Гутников, А.П. Малахов, Б.И. Лазорьяк, В.С. Логинов //Журн. неорг. химии. –2009.–Т. 54, № 2.–С. 223–228.
37. Петрографические исследования при высоких РТ-параметрах и их геофизические приложения / Т.С. Лебедев, В.А. Корчин, Б.Я. Савенко и др. – Киев: Наукова думка - 1988. – 248 с.
38. Унифицированные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии. Инструкция 163-Х.М.: ВИМС. 1979.-33 с.
39. Ускоренные химические методы определения порообразующих элементов. Инструкция 138-Х.-М.: ВИМС. 1976.- с.31-33.
40. Черняк М.Г. Непрерывное стеклянное волокно. Основы технологии и свойства / М.Г. Черняк //М.: Химия. 1965. - 320 с.
41. Зак А.Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна. - М.: Ростехиздат. 1962. – 224 с.
42. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий. /Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова– М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416 с.

43. Рашин Г. А. К вопросу об особой роли железа при кристаллизации силикатных расплавов в неравновесных условиях/ Г.А. Рашин // Известия АН СССР, Геология. – 1961.– №11. – с.160-163.
44. Lund M.D. Impact of the oxidation state of iron on the tensile strength of stone wool fibres. / Maybritt D.Lund, Yuanzheng Yue, Dorthe Lybye // Glass Technol. –2010. – Vol.51, N3. – pp. 97–102.
45. Демешкин А.Г. Экспериментальное исследование механических свойств непрерывного базальтового волокна применительно к производству композитных материалов / А.Г. Демешкин, А.А.Шваб // Вестник Самарского гос. техн. ун-та, сер. Физ.-мат. науки, 2011. – вып. 3 (24) – С.185–188.
46. Lund M.D. Tensile strength of glass fibres / Maybritt D.Lund.–PhD Dissertation, Section of chemistry, department of biotechnology, chemistry and environmental engineering Aalborg university, Denmark -2010.– 61 p.
47. Цибуля Ю.Л. Високотемпературні фільтрувальні і композиційні матеріали на основі неперервних волокон з базальтових гірських порід: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.23.05 Київ. -2003.–22 с.
48. Пащенко А.А., Стеклоцементные композиционные материалы. /А.А.Пащенко, В.П.Сербии, В.Р. Бондарь // Стеклоцементные композиционные материалы. К.: Высшая школа. -1979. -187 с.
49. Олейников Б.Д. Экологическая безопасность производств теплоизоляционных материалов из базальта / Б.Д. Олейников, Т.В. Тихомирова, О.С. Татаринцева. – Сб. докл. II Всерос. науч.-практ. конф. «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья», Бийск, М.: ЦЭИ «Химмаш», 2002. –С. 9-10.
50. Татаринцева О.С. Негорючая экологически чистая изоляция для трубопроводов / О.С. Татаринцева, В.П. Ковалев, Т.К. Углова // Строительные материалы. –1998.–№ 5.–С. 23.
51. Тобольский Г.Ф. Минеральная вата и изделия из нее. Теория и технология производства / Г.Ф. Тобольский. –Челябинск: Юж. -Урал. изд., 1968. –235 с.

52. Производство стеклянных волокон и тканей /Под ред. М.Д. Ходаковского. –М.: Химия, 1973. –312 с.
53. Технический отчет по теме 9 «Опыты по получению волокна из базальтовых расплавов» Отв. исполн. Школьников Я.А., Черняк М.Г, Шейко В.Е. Бородашкина В.В., Кочаров Э.П. –М.: ВНИИСВ, 1952. – 16 с.
54. Гужавин О.В. Получение непрерывного волокна из базальта / О.В Гужавин, С.В. Городецкая //Волокнистые материалы из базальтов Украины. — К.: Техніка. 1971. С. 45–47.
55. Джигирис Д.Д. Основы технологии получения базальтовых волокон и их свойства. / Д.Д. Джигирис, А.К. Волынский, П.П. Козловский, Ю.Н. Демьяненко, М.Ф. Махова, Г.М. Лизогуб. // Сб. Базальтоволокнистые композиционные материалы и конструкции. – К.: Наук. думка. – 1980. – С. 54–81.
56. Татаринцева О.С., Зимин Д.Е. Особенности плавления горных пород и волокнообразования из расплавов / О.С. Татаринцева, Д.Е. Зимин // Ползуновский вестник. – 2006. – № 2. – С.158–162.
57. Горбачев Г.Ф. Особенности формирования непрерывных базальтовых волокон и их свойства. / Г.Ф. Горбачев, И.Н. Бочарова, **С.Г. Иваницкий**, И.И. Дидук, Н.И. Кошеленко. // Сб. докладов Межд. научно-техн. семинара «Новые материалы и инструменты», 01-03 декабря 2005г., Киев: АТМ Украины, - 2005.– С.8-19.
58. Махова М.Ф. Некоторые особенности горных пород и их расплавов, пригодных для получения волокон / М.Ф. Махова, Г.Ф. Горбачев и др. // В сб. Строительные материалы, изделия и санитарная техника. Вып.5 –Киев, 1982. – 186 с.
59. Махова М.Ф. Методика определения температурного интервала выработки непрерывного волокна / М.Ф. Махова, Т.М. Бачило, Н.Н. Сахно.–М.: ВНИИЭСМ.–1977. –сер.6.–вып.1. – С.12–13.
60. Горбачев Г.Ф. Изучение теплофизических и механических свойств базальтовых волокон, используемых для армирования конструкционных материалов. /

- Г.Ф.Горбачев, **С.Г.Иваницкий**, В.П.Сергеев // Промышленная теплотехника – 2001. –Т.23, №4-5. –С.146-148.
61. Демьяненко Ю.Н., Спектры поглощения некоторых базальтовых стекол / Ю.Н. Демьяненко, Д.Д. Джигирис, И.Я. Кушниренко //Вестник Киевского университета. Сер. Физика. 1978. Вып. 19. С. 40–43.
 62. Демьяненко Ю.Н. Влияние температуры на спектры поглощения базальтовых стекол /Ю.Н. Демьяненко, Д.Д. Джигирис, И.Я. Кушниренко // Вестник Киевского университета. Сер. Физика. 1978. Вып. 19. С. –35 –39.
 63. Горбачев Г.Ф, **Иваницкий С.Г.**, Сперкач В.С. Численное моделирование теплообмена в фильере в процессе формирования непрерывных базальтовых волокон // Промышленная теплотехника – 2003. №2,- с.41-46
 64. **Иваницкий С.Г.** Проблемы получения непрерывных базальтовых волокон и моделирование технологий их формирования. II. Оптимизация технологии формирования волокон методом моделирования теплообменных процессов в фильере /С.Г. Иваницкий, Г.Ф. Горбачев //Порошковая металлургия №5/6 – 2011 -с.3-12. doi.org/10.1007/s11106-011-9325-x
 65. Татаринцева О.С. Механизм преобразования расплава в волокно / О.С., Татаринцева Б.И. Ворожцов // Ползуновский вестник. – 2006. – № 2. – С.149–157.
 66. Гаврильева А.А. Технологические характеристики формирования базальтовых непрерывных волокон при фильерном способе их получения /А.А.Гаврильева, Г.Н.Винокуров, А.К.Кычкин, С.М.Орешко //Изв. Самар. научн. центра РАН.– 2013.–Т.15, № 4(2). –С.448–450.
 67. Архипов В.А. Параметры истечения струи расплава при формировании базальтовых волокон/ В.А Архипов, С.С. Бондарчук, О.С. Татаринцева, Б.И. Ворожцов // Сб. докл. IV Всерос. науч.–практ. конф. «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья», Бийск, М.: ЦЭИ «Химмаш», 2004. – С. 70–74.
 68. Зябицкий А. Теоретические основы формирования волокон /А. Зябицкий. –М.: Химия, 1979. –504 с.

69. Lee K.-M. Computational Thermal Fluid Models for Design of a Modern Fiber Draw Process / K.-M. Lee, Z.Wei, Z.Zhou, S.-P.Hong // IEEE transactions on automation science and engineering. –2006. –Vol.3, N.1, January. – P.108–118.
70. Чурбанов М.Ф, Численное исследование устойчивости течения расплава стекла при вытягивании волокна из фильеры /М.Ф.Чурбанов, Г.Е.Снопатин, Р.М.Шапошников, В.В. Шабаров и др. // Проблемы прочности и пластичности, вып. 2006 г вып. 68. –С.203–211.
71. Yan Q.–Y. Numerical simulation of viscosity–flow process of formation of basalt fiber. /Q.–Y. Yan, H.–P. Tan, D.–K Shang, S.–J Wang // J. Harbin Institute of Tecnology 2002. –Vol.34, N1. – P.49–53.
72. Кутуков С.С. / С.С. Кутуков, М.Д. Ходаковский Исследование характера движения стекломассы в зоне формования непрерывного стеклянного волокна методом скоростной фотосъемки // Стекло и керамика 1964. -№2.-С.3-8.
73. Ходаковский, М.Д. Новый метод исследования процесса формирования непрерывного стеклянного волокна/ М.Д. Ходаковский, С.С. Кутуков // Стекло и керамика. 1966. № 3. С. 15–19.
74. Смирнов Л.Н. Механика формования непрерывных базальтовых волокон при фильерном способе их получения / Л.Н.Смирнов, В.Ю.Кошелев. –М.: Информконверсия. – 2000. Научная библиотека журнала «Конверсия в машиностроении», вып.3 (Приложение к журналу 2000). –№2.–24 с.
75. Улыбышев В.В. Аэродинамика в зоне формования непрерывного стекловолокна и её влияние на процесс формования и свойства получаемого волокна / В.В. Улыбышев //Докл. II Междунар. конф. "Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего. Берлин ПМ'2006".–М.:АСМИ. –2007, С.164–185.
76. Благовидов С.В., Шматкова Г.А. Влияние воздушного потока зоны формования на диаметр непрерывных стеклянных волокон //Исследование в области производства стеклянных волокон и стеклопластиков. М.: 1981. – с.41-48.

77. Гликсмен Л.Р. Динамика свободной подогреваемой струи жидкости переменной вязкости при малых числах Рейнольдса /Л.Р. Гликсмен //Теор. основы инж. расчетов. –1968.–№3.–С.28–39.
78. Radev St. Review on the instability and optics of capillary jets and glass fibres. / St.Radev, F. Onofri, A.Lenoble, L.Tardist //J. Theoretical. and Applied Mech., Sofia. –2013 -Vol.43, N 2. –p.5-30.
79. Асланова М.С. Влияние условий формования на прочность непрерывных стеклянных волокон / М.С. Асланова, В.Е. Хазанов //Физика и химия стекла. – 1978.–Т.4, №4. С. 422-426.
80. Новицкий А.Г. Особенности технологического процесса получения базальтового непрерывного волокна: /А.Г.Новицкий, М.В. Ефремов // докл.Х Всеросс. научно–практ. конф. «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» Бийск: БТИ АлтГТУ, 2010. – С.16-20.
81. Джигирис Д.Д. Исследование технологических особенностей процесса производства базальтовых волокон/. Д.Д. Джигирис, И.И Губарени. Э.З. Липовецкий, А.В. Сребняк, Г.П. Бойко, А.И. Рудской //В сб. Композиционные материалы на основе базальтовых волокон–Киев: ИПМ, 1989. – С.9–14.
82. Кошелев В.Ю. Взаимодействие базальтовых расплавов с материалами на основе платины и углерода: автореф. дисс. на соиск уч. степ. канд. техн. наук. по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы». - Москва, 2004 , 179 с.
83. Yan Q.–Y. Physical properties of basalt and numerical simulation of the melting process in basalt particle ./ Q.–Y. Yan, H.–P. Tan, D.–K. Shang //Intern. Journ. of Thermophysycs // 2001. –Vol.22, N3. – pp. 995–1015.
84. Quanying Yan; Numerical simulation of the viscosity flow process in the region of formation of basalt fibre / Yan Quanying, Yan Quansheng //Glass technology 2004. – Vol.45, N55, pp.227–232
85. Архипов В.А. Режимы распада струи расплава при формировании базальтовых волокон/ В.А Архипов, О.С. Татаринцева, Б.И. Ворожцов, В.Л Литвинов // Сб.

докл. V Всерос. науч.–практ. конф. «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья», Белокуриха, М.: ЦЭИ «Химмаш», 2005. – С. 25–28.

86. Новицкий А.Г. Исследование механизма растекания расплава базальта по поверхности фильерных пластин из жаропрочных сплавов при производстве термостойкого волокна / А.Г. Новицкий, М.В. Ефремов // Новые огнеупоры, Москва. – 2007. – №2. – С.43–47.
87. Татаринцева О.С. Влияние оксидов железа на вязкость и смачивающую способность силикатных расплавов / О.С. Татаринцева, Н.Н. Ходакова, Д.Е. Зимин, Т.К. Углова, В.Ф. Павлов // Ползуновский вестник. 2007. № 3. С. 144–149.
88. Калинин Ю.К. Начальные стадии кристаллизации расплавов и стекол из основных пород / Ю.К. Калинин // Пробл. каменного литья. 1968. Вып. 2. С. 57
89. Новицкий А.Г. Особенности получения непрерывного химически стойкого базальтового волокна. / А.Г. Новицкий, М.В. Ефремов. // Хімічна промисловість України. 2003. - №1. - С. 24-27.
90. Шелудяков Л.Н. Состав, структура и вязкость гомогенных силикатов и алюмосиликатных расплавов / Л.Н. Шелудяков Алма–Ата: Наука. 1980. –158 с.
91. Татаринцева О.С. Прогнозирование вязкости расплавов по химическому составу горных пород / О.С. Татаринцева // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 220–226.
92. Вакуленко О.В., Излучательная способность базальтовых расплавов. / О.В.Вакуленко, Д.Д. Джигирис, Ю.Н.Демьяненко, Б.М. Шутов // Стекло и керамика. 1978. №9. С. 14-16.
93. Махова М.Ф. О кристаллизации базальтовых волокон / М.Ф. Махова // Стекло и керамика. 1968. № 11. С. 22–23.
94. Дубровский В.А., Методика определения температуры нижнего предела кристаллизации стекол с помощью дериватографа // в сб. Методы исследования технологических свойств стекла / В.А.Дубровский, М.Ф. Махова, Л.А. Первеева. – М.: ВНИИЭСМ, 1970. – С. 40–43.

95. Хан Б.Х. Затвердевание и кристаллизация каменного литья. Текст. / Б.Х. Хан, И.И. Быков, В.П. Кораблин, С.В. Ладохин. – К.: Наукова думка, 1967. –С. 47
96. Варшал, В.Г. Структурные аспекты кристаллизации силикатных стекол /В.Г. Варшал // Стекло и керамика. 1989. № 6. С. 34–35.
97. Залкинд И.Я. Огнеупоры и шлаки в металлургии / И.Я. Залкинд, Ю.В.Троянkin. – М.: Металлургиздат, 1964. – 288 с.
98. Минько, Н.И. Неравновесные дефекты в стекле и их роль в процессах кристаллизации / Н.И. Минько, Е.И. Евтушенко, И.Н. Михальчук // Стекло и керамика. 2001. № 1. С. 12–16.
99. Kirkpatrick R.J. Theory of nucleation in silicate melts / R.J.Kirkpatrick // Amer. Mineralogist. –1983. –Vol.68, N1/2. – p.66–77.
100. Fredericci, C. Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass. / C.Fredericci, E.D. Zanotto, E.C. Ziemath. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2000. –V. 273,-N1-3. – p. 64–75.
101. Измайлова, Н.К. Исследование режимов выработки стеклянных волокон без поверхностных дефектов/ Н.К. Измайлова, Г.М. Бартенев// Стекло и керамика. 1964. № 3. С. 12–16.
102. Минько Н.И., Оценка кристаллизационной способности стекол / Н.И.Минько, С.А.Проскурин // Стекло и керамика. –2003. № 2.–С.6–9.
103. Проскурин С.А. Кристаллизационная способность и физико-химические свойства стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на основе расчетно-экспериментальных исследований / С. А. Проскурин. Дисс. на соис. уч. степ. канд. техн. наук по спец. 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. –2002. – Белгород. –241с.
104. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997. - 218 с.
105. Немилов С.В. Оптическое материаловедение. Физическая химия стекол. /С.В.Немилов– СПб. СПбГУ ИТМО, 2009. –113 с.

106. Немилов С.В. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование / С.В. Немилов // Физика и химия стекла. – 1978. – Т.4, №2. – С.129–148.
107. Фельц А. Аморфные стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц – М.: Мир, 1986. – 558 с.
108. Кондратьев Прикладная физика: Теплообмен в приборостроении / М.К.Кондратьев, Г.Н. Дульнев, Е.В. Платунов, Н.А. Ярышев. – СПб.; Изд-во Ива, 2003. – 528 с.
109. Немилов С.В. Об изменении вязкости стекол ниже температуры стеклования / С.В. Немилов, Р.С. Сарингюлан // Неорган. материалы. – 1972. – Т.8, №11. – С.2005–2010.
110. Гончукова Н.О. Закономерности структурной релаксации в стеклообразующих неорганических веществах различной химической природы / Н.О. Гончукова, автореф. дисс. на соиск уч. степ. докт. хим. наук. по спец. 02.00.04 – физическая химия. – С.-Петербург, 1997- 252 с.
111. Привень А. И. Основы расчета концентрационно-температурно-временных зависимостей свойств оксидных стеклообразующих веществ в широкой области составов и температур / А.И. Привень. – Дисс. на соиск уч. степ. докт. техн. наук. по специальности 02.00.21 – химия твердого тела: СПб., 2002. – 567 с.
112. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А.Ф.Скрышевский М.: Высш. школа, 1980. – 328 с.
113. Лэмб Дж. Термическая релаксация в жидкостях // Физическая акустика. (под ред. У.Мэзона) Т.2, Ч.Ф / Дж Лэмб. – М.: Мир, 1968. – С.223–305.
114. Литовец Т., Девис К. Структурная и сдвиговая релаксация в жидкостях. // Физическая акустика. (под ред. У.Мэзона) / Т.Литовец, К.Девис. – М.: Мир, 1988. – С.298–370.
115. Китайгородский А.И. Введение в физику. – М.: Наука, 1973. – 688 с.

116. Бобкова Н. М, Влияние структурной неоднородности на физические и химические свойства стекол /Н.М. Бобкова, И.А. Трунец // В сб. Ликвационные явления в стеклах (труды I Всесоз. симпоз. 1968 г.) –Л.: Наука, 1969. –С. 36 –39.
117. Филлипс Дж. Физика стекла //В сб.: Физика за рубежом, / Дж. Филлипс –М., 1983, с. 154–178.
118. Филипович В.Н. О связи между структурами расплава стекла и ситалла / В.Н. Филипович //сб. Структурные превращения в стеклах при повышенной температуре М.: Наука, 1965. –С. 15-30.
119. Yeu Y.Z., von Ohe R., Jensen S.L. Fictive temperature, cooling rate, and viscosity of glasses/ Y.Z. Yeu, R.von Ohe, S.L.Jensen //J. Chem. Phys. –2004. –Vol.120, pp, 8053–8059.
120. Бартенев Г.М. О новом эффекте упрочнения стеклянных волокон при тепловой обработке / Г.М.Бартенев, Л.И.Моторина //ДАН СССР. –1963. –Т.150, №1.– С.132–135.
121. Гуль В.Е. Структура и механические свойства полимеров / В.Е Гуль, В.Н.Кулезнев. - М.: Высшая школа, 1979.-320 с.
122. Бартенев Г.М. Влияние термообработки на прочность и структуру стеклянных волокон / Г.М.Бартенев, Л.И.Моторина //ДАН СССР. –1964. –Т.155, №6.– С.1302–1305. .
123. Андрюхина, Т.Д. Структурные превращения при тепловой обработке стекла /Т.Д. Андрюхина //Стекло и керамика. 1985. № 8. –С.11–13.
124. Тарасов В.В. Стеклообразное состояние /В.В. Тарасов –М.–Л.: Наука, 1971. - 400 с.
125. Тарасов В. В., Проблемы физики стекла, под ред. Г.М.Бартенева, 2 изд. /В.В. Тарасов –М.: Наука, 1979. - 255 с.
126. Анфилов В.Н. Силикатные расплавы, строение, термодинамика, физические свойства/ В.Н. Анфилов, Л.Н. Быков. –Миасс: ИМИР УрО РАН, 1998. –160 с.
127. Бартенев Г.М., И.А.Лукьянов Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости охлаждения и связь температуры стеклования с

- энергией активации / Г.М Бартенев, И.А.Лукьянов // ДАН СССР. –1955.–Т.103, №5.–С.795-798.
128. Бартенев Г.М. О зависимости между температурой стеклования силикатных расплавов и скоростью охлаждения / Г.М. Бартенев //ДАН СССР. –1951.–Т.76, №2. _С.227-230.
 129. Бартенев Г.М. Структура и механические свойства неорганических стекол /Г.М. Бартенев //М.: Стройиздат, 1966–216 с.
 130. Чурбанов Л.В. Математическое моделирование течений расплавов стекол в неоднородных тепловых полях при вытягивании волокон. / Л.В. Шабарова, М.Ф.Чурбанов, Г.Е. Снопатин // Вестник Нижегородского ун-та им. Лобачевского. – 2008.–№2.–С.107–114.
 131. Асланова М.С. Влияние скорости охлаждения на прочность кварцевых и стеклянных волокон / М.С. Асланова, В.Е. Хазанов // Стекло и керамика. 1968. № 9. С. 1– 4.
 132. Ito S. Effect of cooling rate on structure and mechanical behavior of glass by MD simulation / S Ito., T.Taniguchi //J. Non Cryst. Solids.–2004. –Vol.349, pp.173–174.
 133. Moynihan C.T. Dependence of the fictive temperature of glass on cooling rate /C.T Moynihan., A.J Easted., M.A LtBolt., J. Tucker //J.Am. Ceram. Soc.–1976.–Vol.59, pp.12–16.
 134. Васильев В.Н. Устройство охлаждения оптического волокна /В.Н.Васильев, К.А. Горячий, В.Д. Наумчик, К.Э.Романцов //Изв. вузов, Приборостроение. – 1989.–Т.32, №10.– С.90–95.
 135. Васильев В.А. Высокоскоростное затвердевание расплава. (Теория, технология и материалы) / В.А. Васильев, Б.С. Митин, И.Н. Пашков и др.– М.: СП Интермет Инжиниринг, 1998. –95 с.
 136. Лойцянский, Л.Г. Механика жидкости и газа /Л.Г. Лойцянский. –М.: Наука, 1971.
 137. Nemilov S.V. Interrelation between shear modulus and the molecular parameters of viscous flow for glass forming liquids / S.V. Nemilov // J. Non-Crystalline Solids.– 2006.–Vol.352, N27.–p.2715-2725.

138. Блох К.И. Релаксационная теория стеклования и прочность стеклянных волокон. /К.И. Блох. – в сб.: Стеклообразное состояние, Наука, М.–Л. –1965. С.423–425.
139. Бартенев Г.М. Физика и механика полимеров / Г.М. Бартенев, Ю.В.Зеленев. – М.: Высшая школа, 1983. – 391 с.
140. Onofri F. Optical measurement of the drawing tension of small glass fibres / F. Onofri A. Lenoble, S. Radev, P.H. Guering // Measurement Science and Technology, 2004 – Vol.15, P. 1279–1284.
141. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров / В.Е.Гуль. – М.: Химия, 1978. – 327 с.
142. Широбоков К.П. Определение производительности плавильного агрегата при моделировании процесса получения волокнистых материалов из минеральных расплавов /К.П. Широбоков, А.И. Шиляев. //Докл. X Всерос. науч-практ. конф. «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья»: (май 2010, г.Бийск): Бийск: БТИ Алт ГТУ, 2010.–212 с.
143. Школьников Я.А. Расчет технологических параметров процессов выработки стеклянного волокна /Я.А Школьников. // Стекло и керамика. 1964. № 7. С. 21–28.
144. Оснос С.П. Исследование выработочных характеристик расплавов базальтов при производстве непрерывных базальтовых волокон / С.П. Оснос. – Доклады 4-й Всеросс. науч.-практ. конф. – М.: ФГУП “ЦНИИХМ”2006. –С.176-183.
145. Тимофеев, Л.В. Исследование влияния факторов процесса волокнообразования на качество холстов из базальтового волокна Автореф. дисс. на соис. уч. степ. канд. техн. наук по спец. 05.02.08. Технология машиностроения /Л.В. Тимофеев. Ижевск, 2000. – 21 с.
146. Вьюгин П.Н. О границах применимости формулы Пуазейля для объемного расхода вязкой жидкости в трубах / П.Н. Вьюгин, И.Ю. Грязнова, В.В. Курин, М.М. Духницкий // Труды научной конференции по радиофизике, ННГУ. – Нижний Новгород. –2005.– С.261–262.

147. Карев А.Л. Анализ методов определения дебита расплава плавильной печи при производстве минеральной ваты / А.Л. Карев, В.Н. Круглов // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 9 – С. 176–177.
148. Тобольский Г.Ф. О дебите силикатного расплава из фильер стеклоплавильной печи и его влиянии на обрывность волокон / Г.Ф. Тобольский // Стекло и керамика. – 1966. – № 11 – С. 19–24.
149. Шматкова Г.А. К тепловому расчету фильер в стеклоплавильном сосуде / Г.А. Шматкова, Я.Я. Анисимов, М.Д. Ходаковский. – В сб. Производство стекловолокна – М.: ВНИИСПВ, 1974. – С. 9–15.
150. Шматкова Г.А. Теплообмен и гидродинамика стекломассы при истечении ее через фильеры / Г.А. Шматкова, А.С. Горинов, О.С. Любутин – В сб. Исследования в области производства стеклянного волокна и стеклопластиков. М.: ВНИИСПВ, 1981. – С. 15–24.
151. Walz A. Теоретическое и экспериментальное исследование изготовления минеральной и стеклянной шерсти дутьевым методом. / А. Walz, М. Mayer // Glastechn Berichte. – 1966. – № 8. – р. 46–51.
152. Линхард Дж. Влияние силы тяжести и поверхностного натяжения на ламинарную струю, вытекающую из круглой трубы / Дж. Линхард // Теор. основы хим. технологии 1968. – № 3. – С. 150–156.
153. Дорфман А.М. Экспериментальное определение вязкости базальтовых расплавов при высоком давлении: дисс. ... канд. геол.-минерал. наук: 04.00.02 / А.М. Дорфман. – М.: 1984. – 163 с.
154. Vasiliev V.D., Naumchik V.D. Analysis of the hydrodynamic stability glass fiber drawing process / V.D. Vasiliev, V.D. Naumchik // Glass Technology. – 1990. – Vol. 31, № 6. – р. 240–244.
155. Бовкуненко А. Н. Исследование влияния некоторых технологических факторов на прочность стеклянного волокна. Автореф. дисс. канд. техн. наук. – М.: ВНИИСПВ, 1955.
156. **Іваницький С.Г.** Про фізичні властивості гірських порід, розплавів та стекол. / **С.Г. Іваницький**, Ю.М. Чувашов, О.М. Яценко, Г.Ф. Горбачов, В.М. Клевцов,

- Е.О. Рибалка. // Совр. проблемы физич. материаловедения. –2008.–Т.17.– С.118-125.
157. Безбородов М.А. Вязкость силикатных стекол / М. А. Безбородов. –Минск: Наука и техника, 1975. –351 с.
 158. Татаринцева О.С. Изоляционные материалы из базальтовых волокон, полученных индукционным способом / О.С. Татаринцева : автореф. дисс. на соиск уч. степ. докт. техн. наук. по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. –Томск, 2006. –51 с
 159. Кудинова И.В. Исследование вязкости расплава из базальтовых горных пород / И.В. Кудинова, Г.М. Додис //Вестник Кыргызского гос. нац. ун-та, –Бишкек 1998, ч.3. – с.1-17.
 160. Белоусов, Ю.Л. Расчет вязкости стекол и расплавов на основе горных пород и отходов промышленности / Ю.Л. Белоусов, М.В. Пушкарева // Стекло и керамика. / – 1993.–№ 7.–С. 17–19.
 161. Тыкачинский И.Д. Проектирование и синтез стекол и ситаллов. –М: Химия, 1977. –145 с.
 162. Персиков Э.С. Вязкость магматических расплавов. / Э.С. Персиков. –М.: Наука, 1984. –159 с.
 163. Bottinga У., Weil D.F. The viscosity of magmatic silicate liquids; A model for calculation./ У. Bottinga., Weil D.F. -Amer. J. Sci., 1972, 272, N 5, p. 438-475.
 164. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей /Я.И Френзель. –М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1948. –424 с.
 165. Берд Р. Явление переноса (пер. с англ.) /Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е. – М.: Химия, 1974. – 688 с.
 166. Глесстон С. Теория абсолютных скоростей–реакций /С.Глесстон, К.Лейдлер, Г.М.Эйринг. –Мир, 1948. –673 с.
 167. Yan-Quanying; Experimental research and analysis on the viscosity of basalt melt and basalt additives at high temperatures/ Yan-Quanying (1); Tan-Heping (1);Shang-Deku (2)//Glass technology.–2001.–Vol.42,N4-5.–pp.134–138(15ref.)

168. Чеботарьов В.О. Основи теплообміну./В.О.Чеботарьов, С.Н. Файнзільберг. – Київ: Вища школа, 1973. –260 с.
169. Пелех Б.Л. Методы исследований базальтовых волокон и их физико-химические свойства / Б.Л. Пелех, М.Ф. Махова, Д.Д. Джигирис //Базальтоволоконистые композиционные материалы и конструкции.– К.: Наук. думка.– 1980.– С. 81-112.
170. Горбачев Г.Ф., **Иваницкий С.Г.**, Чувашов Ю.Н. Исследование равновесных и вязкоупругих свойств многокомпонентных силикатосодержащих расплавов. Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2006. – №39. – С.60–67.
171. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979. – 489 с.
172. Алексеенко М.П. Когезия и адгезия горячего стекла. М.П. Алексеенко; ред. К.С. Евстропьев / М.: Машиностроение, 1969. - 176 с.
173. Багдасаров Н.Ш. Упругие и плотностные свойства расплава базальта в присутствии летучего компонента: дисс. канд. ф.м. наук: 01.04.12 /Н.Ш.Багдасаров. –М.: 1985. –160 с.
174. Китайгородский И.И. и др. Технология стекла. — М.: Стройиздат, 1967. - 624с.
175. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швако-Шваковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. -т.1, Л.: Наука, 1973. -443 с.
176. Байдов В.В., Кунин Л.Л. Скорость звука и сжимаемость расплавленных силикатов. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 2, С. 337-340.
177. Никонов А.М., Богданов В.Н., Михайлов И Г., Шоно А.А. Ультразвуковые исследования бинарных щелочно-силикатных расплавов. Л., 1980. - 41с. -Деп. в ВИНТИ 09.09.80. №5004.
178. Байдов В.В. Ультраакустические исследования и микроструктура силикатных расплавов. В сборнике статей «Свойства и структура шлаковых расплавов». Г., - 1970. - С. 23-37.
179. Rai C.S., Manghnani M.H., Katahara K.W. «Ultrasonic studies on a basalt melt» Geophys. Res. Lett. 1981, v.8, No 12. - p. 1215-1218.

180. Горбачев Г.Ф. Акустическая спектроскопия расплавов горных пород. Препринт / Г.Ф. Горбачев, В.С. Сперкач, В.П. Сергеев, Ю.Н. Чувашов. –Киев: ИПМ НАНУ, 1993. –66 с.
181. Кутателадзе С.С. Справочник по теплопередаче / С.С Кутателадзе, В.М.Боришанский. –Л.-М.: Госэнергоиздат, 1959. – 414 с.
182. Галянт В.И. Расчет истинной теплоемкости силикатных стекол. / В.И. Галянт, В. Л.Применко //Стекло и керамика. – 1988, №4.–С.9–10.
183. Glicksman L.R. The Cooling of Glass Fibers / L.R.Glicksman //Class Technology 1968. –Vol.9, N5. –pp. 131–138.
184. Горбачев Г.Ф., Сергеев В.П., Сперкач В.С., Чувашов Ю.Н. Установка для измерения поглощения и скорости распространения звука в расплавах горных пород. Расплавы. - 1993. - № 1.- с.73-75.
185. Богданов В.Н., Михайлов И.Г., Шоно А.А., Никонов А.М. Ультразвуковые методы исследования расплавов неорганических стекол. Деп. ВИНТИ, №2461-80. - 37 с.
186. Горбачов Г.Ф., Сперкач В.С., **Іваницький С.Г.** Дослідження акустичних і в'язко-пружних властивостей розплавів гірських порід. Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки РДПШ. – 1998. – Вип. 6.- с. 80-82.
187. Аппен А.А., Козловская Е.И., Гань Фу-си. Исследование упругих и акустических свойств силикатных стекол. // Журнал прикладной химии. -1961 .–Т.34, вып.5. с137-142.
188. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.; 1974.- 352 с.
189. Власов А. Г. Структура и физико–химические свойства неорганических стекол /А.Г.Власов, В. А Флоринская –Л.: Химия, 1974. –359 с.
190. Рабухин, А.И., Физическая химия тугоплавких неметаллических силикатных соединений Текст. / А.И. Рабухин, В.Г.Савельев –М.: ИНФРА. –2004.–304 с.
191. Bacon J.F. High modulus high temperature glass fibers//Applied Polymer Symposia -1973. – No. 21- pp.179-200
192. Loewenstein K.L. Studies in the composition and structure of glasses possessing high Young's moduli.//Phys. Chem. of Glasses. –1961.–Vol.2, pp.69–82.

193. Асланова М.С. Прочность и химический состав стекла/ М.С. Асланова //Стекло и керамика. 1967. № 4. С. 1– 4.
194. Бартенев Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол /Г.М. Бартенев. –М.: Госстройиздат, 1966. –216 с.
195. Асланова М.С. Влияние различных факторов на механические свойства стеклянных волокон // Стекло и керамика. 1960. №11. - С.10-15.
196. Асланова М С. Современные воззрения на прочность стеклянного волокна / М С. Асланова –М.: Химия, 1965. –32 с.
197. Эпельбаум, М.Б. Возможные причины повышенной прочности стеклянного волокна / М.Б. Эпельбаум // Стекло и керамика. 1961. № 3. С. 10–14.
198. Cameron N.M. The influence of tensile stress during heat treatment on the thermal weakening of glass fibres / N.M. Cameron // Glass Technol. 1965. –Vol.6, N5. – pp.170–177.
199. Блох К.И. Молекулярно-кинетические параметры, определяющие прочность и причины колебания прочности стеклянного волокна. / К.И.Блох //Изв. АН СССР. Неорг. материалы. –1965.–Т.1, №3. –С.427–435.
200. Бартенев Г.М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стёкла / Г.М.Бартенев. –М.: Стройиздат, 1974. –240с.
201. Бартенев Г.М. Структура стекла и прочность стеклянных волокон / Г.М.Бартенев, А.Н. Бовкуненко //ЖФХ. –1955.–Т.29. №3. –С.509–512.
202. Структура, состав, свойства и формирование стеклянного волокна / под. Ред. М.С. Аслановой. –ВНИИСПВ, 1968. - 250с.
203. Голубев Х.В., Теплофизические процессы при вытяжке кварцевых световодов /Х.В. Голубев, Х.М. Дианов, В.В. Кашин и др. // ТВТ. –1988.–Т.26, №2. – С.370–378.
204. Гутников С. И. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых стекол и волокон на их основе: дисс. на соиск. уч. степ. к.х.н. по специальности 02.00.04 -химия твердого тела, Москва. 2009 г.. 127 с.

205. Соколинская, М.А. Прочностные свойства базальтовых волокон / М.А.Соколинская, Л.К. Забава, Т.М. Цыбуля, А.А. Медведев // Стекло и керамика. 1991. № 10. - С. 8–9.
206. Ходакова Н.Н. Влияние химического состава стекла на стойкость базальтовых волокон к агрессивным средам /Н.Н Ходакова, Д.Е. Зимин, О.С. Татаринцева // Copyright 2015. ООО "Фирма «Рось-Базальт». [Электронный ресурс] точка доступа: <http://www.rossbz.ru/news/one/17/index.html>.
207. Малова Ю. Г. Физико–химические свойства стекловолокон из алюмосиликатов базальтового состава: автореф. дисс. на соиск уч. степ. канд. хим. наук. специальность 02.00.04 физическая химия / Ю.Г. Малова –Хабаровск, 2010. – 143 с.
208. Burkhard D.J.M. Iron-bearing silicate glasses at ambient conditions //J. Non-Cryst. Solids. – 2000.–Vol.275, pp. –175–188.
209. Mysen D.O., Richet P. Iron-bearing melts. Silicate Glasses and Melts: Properties and Structures. Developments in Geochemistry –Edited by D.O. Mysen and P.Richet – Amsterdam: Elsevier Science. –2005. –Vol.10, pp.291-356.
210. Методика определения температурного интервала плавления горных пород /Махова М.Ф., Бачило Т.М., Томилко Г.Ф.// В сб.: Промышленность полимерных мягких кровельных и теплоизоляционных строительных материалов. –Вып.6. -М., ВНИЭСМ. -1975.
211. Джигирис Д.Д. Влияние конечной температуры получения расплава на некоторые свойства базальтового стекла Д.Д. Джигирис, Ю.Н. Демьяненко, Ю.Н. Калинин // Производство и исследование стекла и силикатных материалов. –Владимир, 1971. Вып. 2. С. 139 –141.
212. Татаринцева О.С. Влияние термообработки на кристаллизацию волокон и свойства базальтовой ваты / О.С. Татаринцева, Т.К. Углова, В.В. Самойленко, В.В. Фирсов // Ползуновский вестник. – 2004.– №4 – 1.–С.160–164.
213. Cameron N.M. Relation between melt treatment and glass fiber strength /N.M.Cameron // J. Amer. Ceramics Soc. 1966.–Vol.19, N3.–p.144–148.

214. Порай–Кошиц Е.А. Проблемы физики и химии стекла / Е.А Порай–Кошиц, М.М. Шульц, О.В. Мазурин // Физика и химия стекла. 1975.–Т.1, вып.1.–С.3–10.
215. Бобкова Н.М. Структурные превращения в силикатных стеклообразующих расплавах в процессах варки /Н.М. Бобкова, В.В. Рудаков // Стекло и керамика. – 1967.–№6.–С.11–16
216. Основ С.П. Исследование процессов плавления базальтов при производстве непрерывных волокон / С.П. Основ. –Доклады 4-й Всеросс. науч.-практ. конф. – М.: ФГУП “ЦНИИХМ ”2006. – С.171-176
217. Lund M.D. Impact of drawing stress on the tensile strength of oxide glass fibers / Maybritt D. Lund, Yuanzheng Yue //J. Am. Ceram. Soc. –2010. –Vol.93, N10. – pp.3236–3243.
218. Буянтуев С.Л. Исследование физико-химических свойств минеральных волокон, полученных с помощью электромагнитного технологического реактора / С.Л. Буянтуев, А.С. Кондратенко // Вестн. ВСГУТУ (Вост.-Сиб. гос. ун-та технологий и управления) –2013. –№ 5 (44).– С.123–129.
219. Brückner R. Influence of mechanical and thermal prehistory of the structure of glass fibers / R. Brückner, H.Stockhorst // Journ. of deuth. Phys.–1985. – C8, pp.527–530.
220. Калинин П.С. / П.С. Калинин, Р.С. Шевелевич // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1971 . Т.7, № 10, С. 1891.
221. Асланова М.С. Влияние дефектов кварцевого стекла и поверхностных дефектов формирования кварцевого волокна на его прочность. / М.С. Асланова // Стекло и керамика. 1967. № 1. С. 22–25.
222. Андреев Н.С. Исследование структуры малощелочных натриевосиликатных стекол методами рассеяния видимого света и электронной микроскопии / Н.С. Андреев, В.И. Аверьянов. Е.А. Порай-Кошиц // В кн.: Структурные превращения в стеклах при повышенной температуре. М.: Наука. 1965. С.59-75.
223. Yin Z. Neck Down and Thermally Induced Defects in High-Speed Optical Fiber Drawing / Z.Yin, Y.Jaluria Fellow. // Intern. Journ. of Thermophysycs // 2000. – Vol.21, – pp.351-360.

224. Escard J. Etude pur spectroscopie photoelectronique de la subface de fibres de verre. / J. Escard, D.Brion, J.-B. Donnet, C.Winter //Bull. Soc. chim. France.–1974.–N1–2, part 1.–p.72–74.
225. Асланова М.С. Влияние термической обработки на состояние поверхности кварцевых волокон. /М.С. Асланова, В.С. Руднев, А.П. Филоненко // Стекло и керамика. 1969. №7. с.18-20.
226. Koike A. Q., Tomosawa M. Size effect on surface structural relaxation kinetics of silica glass sample /A.Koike, M.Tomosawa // J. Non-Cryst. Solids.– 2006.–Vol.352. – pp. 3787–3793.
227. Knapp O. Beitrag zur sytructur des geasfadens. / Oscar Knapp O /Silikattechnik.- 1965. –Vol.16,–N9.–pp.281–283.
228. Knapp O Az üvegshál szerkezete / Oszkar Knapp //Építőanyag.–1965.–V.17, N7. – pp.250–251.
229. Кузьмин К.Л. Влияние химического состава и поверхностной модификации на механические свойства алюмосиликатных волокон. – Дисс. на соиск. учен. степени. к.х.н. по специальности 02.00.21 – химия твердого тела: М.2017. -148с.
230. Гаршев А.В. Окислительная коррозия базальтового волокна / А.В. Гаршев, А.В. Кнотько, М.Н. Пулькин, А.Н. Земцов, Е.Н. Граменицкий, В.К. Иванов, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков // «Коррозия: материалы, защита». – 2005. – № 7. – С.33–39.
231. Кнотько А.В. Химические процессы при термобработке базальтового волокна А.В Кнотько, А.В. Гаршев, И.Б. Давыдова, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков // «Коррозия: Материалы, защита». – 2007. – №. 3. – С. 37–42.
232. Китайгородский И.И. Предкристаллизационный период в стекле и его значение. / И.И. Китайгородский, Р.Я. Ходоковская // Стеклообразное состояние. Катализируемая кристаллизация стекла. – М.-Л.: АН СССР–1963. –С. 31-38.
233. Militkэ J. Influence of thermal treatment on tensile failure of basalt fibers / J. Militkэ, V. Kovačič, J. Rubnerov // Engineering Fracture Mechanics. – 2002. – V. 69. – № 9. – P. 1025–1033

234. Рыбин В. А. Физико-химическое исследование базальтового волокна с защитными щелочестойкими покрытиями. –Дисс. на соиск. учен. степени. к.х.н. по специальности 02.00.21 – химия твердого тела. - Новосибирск, 2016. -143 с.
235. Lu Z. Effects of elevated temperatures on the mechanical properties of basalt fibers and BFRP plates / Zhongyu Lu, Guijun Xian, Hui Li// Construction and Building Materials. –2016. –V. 127. –P. 1029-1036.
236. Eichhorn, S. Handbook of TextileFibre Structure. Volume 2: Natural, Regen-erated, inorganic and Specialist Fibres / S. Eichhorn,J.W.S. Hearle,M.Jaffe,T.Kiku-tani.–Woodhead Publishing.2009. – 536 p.
237. Hrynyk R., Frydrych I., Irzmanska E, Stefko A/ Thermal properties of aluminized and non-aluminized basalt fabrics // Textile Research Journal. –2013.–V. 83. –No 17.–P. 1860–1872.
238. Применение математических методов для исследования процессов производства стекловолокна / Сост. Л.К. Моисеев, А.С. Горинов, Л.Ф. Ельчанинова, Г.А. Шматкова. -М.: НИИТЭХИМ, 1983. –34 с.: ил.
239. Бароцци Г. Метод решения сопряженных задач теплообмена: вариант полностью развитого ламинарного течения в трубе. / Г.С.Бароцци, Г.Паглиарини // Теплопередача. -1985.-№1.-С.72—79.
240. Матулевич А.С. Экспериментально-теоретические основы базальтовых микротонких волокон / А.С.Матулевич, И.М.Федоткин, П.П.Козловский //Сб. Композиционные материалы на основе базальтовых волокон. –Киев: ИПМ, 1989. –С.19–26.
241. Лебедева С.М. Мессбауэровское исследование железосиликатного стекла. / С.М. Лебедева // В сб. Металлогения древних и современных океанов. Процессы рудообразования. - Миасс: ИМ УрО РАН, 1997. -С. 256-257.
242. Лихоузов С.Г. Методы и программное обеспечение для численного моделирования процессов течения и охлаждения расплавов: автореферат дисс. на соис. уч. степ. канд. техн. наук по спец. 05.13.18. /С.Г. Лихоузов. –Минск, 2004. –21 с

243. Боровинский С.В. О моделировании процессов вытягивания стеклоизделий из расплава. / С.В.Боровинский, А.А. Чувашев—СПб, 1993. —20 с.
244. Шабарова Л.В. Развитие и применение методов вычислительного эксперимента для моделирования и совершенствования технологии оптических волокон / Л.В. Шабарова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2011. — № 4 (3).—с. 1259–1261.
245. Xiao Z. Flow, heat transfer and free surface shape during the optical fiber drawing process / Z. Xiao, D.A. Kaminsky //Proc. ASME National Heat Transfer Conf.—1997.— Vol.9, pp.219–229.
246. Калабин А.Л. Программная система для моделирования физико—химических процессов формования химических волокон и ее практическое применение /А.Л. Калабин, А.В. Керницкий, Э.А. Пакшвер //Химические волокна. —2008.— №4.— с.34–37.
247. Lenoble A. Modélisation physique du procédé de fibrage des fibres de renforcements /A.Lenoble, F. Onofri, St. Radev //Proceeding of the Congrès Français de Thermique. — Vittel, France.—3-6 juin 2002. — p.139–144.
248. Homsy G. M. Heat transfer in laser drawing of optical fibers / G.M Homsy. K. Walker // Glass. Technology, 1979. —Vol.20, №1.—p. 20.
249. Geiling F.T. Extensional instabilities of the glass fiber process / F.T.Geiling., G.M. Homsy //Glass Technology.—1980.—Vol.21, N2.— p.95–102.
250. Vasiliev V.D., The flow of highly viscous liquid with free surface / V.D. Vasiliev, G.N. Dulnev, V.D. Naumchik. // Glass Technology.— 1989. - Vol.30, N22. — p.83–90.
251. Choudhury S.R. A computational method for generating the free—surface neck—down profile for glass flow in optical fiber drawn /S.R. Choudhury, Y. Jaluria, Y.—K. Lee //Numerical Heat Transfer: Part A: Applications, 1999. — Vol.35, P.1–24.
252. Натрий и калий. Инструкция 44-Х.-М.: ВИМС.1966. -19 с.
253. Потеря при прокаливании. Инструкция 118-Х.-: ВИМС.1973. -с.10.
254. Спирин Ю.Л. и др. Справочник по производству теплозвукоизоляционных материалов. -М.: Стройиздат.1975. — 383 с.
255. Кинджери В.Д. Измерения при высоких температурах. - М., 1963.- С.211-216.

256. Практикум по технологии стекла и ситаллов /Павлушкин Н.М, Сентюрин Г.Г. и др.-М.,1970.
257. Глазов В.М., Вобст М., Тимошенко В.И. Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников. - М.: Металлургия, 1989. - с.50-60.
258. Кивилис С.С. Плотномеры. -М.: Энергия, 1980. -279 с.
259. ДСТУ 3413-96 (ГОСТ 6943.2-79).
260. Методика определения прочности при растяжении непрерывных волокон /НИЛБВ ИПМ АН Украины. - Киев. 1989. - 10 с.
261. Грег С., К. Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. – М.: Мир, 1984. - С.310.
262. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. – М.: Химия, 1984. - С.280.
263. Дослідження пористої структури базальтових волокон. /Лобунець Т.Ф., **С.Г.Иваницкий**// Современные проблемы физического материаловедения. - Тр. ИПМ НАНУ. -2017.-Вып. 26.- с.242-248.
264. **Иваницкий С.Г.** Определение расхода расплавов при формовании непрерывных базальтовых волокон / С.Г. Иваницкий, М.Б. Штерн // Наукові нотатки Луцького державного університету. Міжвузівський збірник. -ЛДТУ.- Луцьк.-2011.- Вип.32.-с.143-146.
265. Идельчик И.Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям. /И.Е.Идельчик. – М. Машиностроение. –1975.–558 с.
266. Альтшуль А.Д. Гидравлические сопротивления /А.Д. Альтшуль –М.: Машиностроение, 1982. –224 с.
267. Карев В.Н. Потери напора при внезапном сужении трубопровода и влияние местных сопротивлений на нарушение потока /В.Н.Карев //Нефтяное хозяйство, 1953. –№8.–С.3–7.
268. Сентяков Б.А. Исследование влияния скорости вытягивания первичных нитей на производительность процесса и качество базальтового волокна / Б.А. Сентяков, Л.В. Тимофеев, С.Н. Попов // Информационные технологии в

- инновационных процессах: Сб. докладов междунар. Конф. 20–22 апр. 1999, под ред. Б.А. Якимовича, Ижевск : Изд. Иж ГТУ 1999. –С.162.
269. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат. 1979. 415с.
270. Рид. Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.; Химия, 1982. - 592 с.
271. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сухомел А.С. Теплопередача. - М.: Энергоиздат, 1981. - 417 с.
272. Thomas L.S. Fundamentals of Heat Transfer.- Englewood Cliffs,N.J.: Prentice-Hall, Inc.,1980. - 702 p.
273. Ботвинкин О.К. Кварцевое стекло /О.К Ботвинкин. А.И.Запоржский.–М: Стройиздат, 1965.–259 с.
274. Мюллер Р.А. Теория вязкости и текучести в критической области температур для тугоплавких стеклообразующих веществ/Р.А.Мюллер //Журн. прикл. химии. –1955.–Т.28, 10.–С.1077–1087.
275. Немилов С.В. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование/ //Физика и химия стекла.–1978.–Т.4, №2.–С.129–148.
276. **Иваницкий С.Г.** Оценка области стеклования базальтовых расплавов при формировании непрерывных волокон. / С.Г. Иваницкий // Современные проблемы физического материаловедения.- 2016.-Вып. 25.- с.151-156.
277. Немилов С.В. Кинетика элементарных процессов в конденсированном состоянии. V. Объем единиц, активирующихся при вязком течении силикатных стекол / С.В. Немилов, И.В. Романова, Л.А. Крылова // Журн. физ. химии. – 1969. –Т.43, №8. – С. 2131–2134.
278. Koike A. Size effect on surface structural relaxation kinetics of silica glass samples / A. Koike, M. Tomosawa // J. Non-Cryst. Solids – 2006 – N.352 – p. 3787–3793.
279. В.В. Скороход, Реологические задачи в теории спекания металлических порошков // Сб. докладов IV Международной конференции по порошковой металлургии. – ЧССР, 1974,-Т.1. -С. 19-30

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор
ІПМ НАН України
академік НАН України
Ю.М.Солонін
18.09.2021 р.



ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор
ТОВ ВКП «Чернівецький завод
теплоізоляційних матеріалів»
С.В.Тимчишин
18.09.2021 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Ми, що підписалися нижче, від Інституту проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича НАН України, лабораторії фізико-хімії силікатних систем і технології базальтових волокон (від. №25), завідуючи лабораторії Чувашов Ю.М., науковий співробітник Іваницький С.Г. та від ТОВ ВКП «Чернівецький завод теплоізоляційних матеріалів» начальник з виробництва Кемаєв В.Ф., головний механік Євтерев Є.В. склали цей акт про те, що отримані дослідні зразки неперервних волокон із базальтової породи при оптимізації режимів формування та примусовому охолодженні підфільсної зони.

В отриманих зразках волокон знизилась різнотовщинність (розподіл по діаметру волокон у ровінгу) і, відповідно, стабілізувались характеристики міцності. Наукова та практична значимість отриманих результатів полягає в науковому обґрунтуванні режимів і умов отримання неперервних волокон із гірських порід типу базальтів, що дозволить зменшити дефектність волокон і буде сприяти стабільності характеристик їх міцності. Результати можуть бути використані для покращення технологічних параметрів виробництва неперервних волокон; при створенні високотемпературних композиційних матеріалів з більшою довговічністю для застосування у різних галузях промисловості.

Від ІПМ НАН України

від ТОВ ВКП «Чернівецький завод
теплоізоляційних матеріалів»

Чувашов Ю.М.

Іваницький С.Г.

Кемаєв В.Ф.

Євтерев Є.В.

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., Ященко О.М., Горбачев Г.Ф., Клевцов В.М., Рибалка Є.О. Про фізичні властивості гірських порід, розплавів та стекл. Современные проблемы физического материаловедения. – 2008. – Т.17. – С. 118-125. *Особистий внесок здобувача: одержання розплавів і стекл, проведення досліджень по визначенню властивостей порід і розплавів, участь в написання статті.*
10. Горбачев Г.Ф., **Иваницкий 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., **Иваницкий С.Г.**, Сперкач В.С. Численное моделирование теплообмена в фильере 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., **Иваницкий С.Г.**, Сергеев В.П. Моделирование процессов теплообмена в фильере и луковице 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., **Иваницкий 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. **Иваницкий 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. **Иваницкий С.Г., Штерн М.Б., Киркова Е.Г.** Изучение теплообмена при формировании непрерывных базальтовых волокон методом компьютерного моделирования. Тезисы научного доклада 6 Международной конференції “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 Украины, - 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., Яценко 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. Горбачов Г.Ф., Сперкач В.С., **Іваницький С.Г.** Дослідження будови розплавів гірських порід методом акустичної спектроскопії. Тези доповідей І 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., Горбачов 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, Горбачов Г.Ф., **Іваницький С.Г.**, Грицак Г.С. Заявл. 15.05.2008. Опубл. 25.11.2008.-Бюл.№ 22.

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ 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 «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: 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).