

УДК 666.189.21 DOI 10.36910/6775.24153966.2019.67.24

**Ю.Н. Чувашов<sup>1</sup>, И.И. Дидук<sup>1</sup>, О.М. Ященко<sup>1</sup>, В.И. Гулик<sup>2</sup>, Н.И. Кошеленко<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Інститут матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України<sup>2</sup>Інститут проблем безпеки АЕС НАН України**ПОЛУЧЕНИЕ БАЗАЛЬТОВЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ВОЛОКОН ДЛЯ РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ***Исследовано влияние добавок В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на свойства базальтовых расплавов и волокон для радиационной защиты в виде базальтофибробетон.**Ключевые слова :базальто-борные волокна, оксид бора, базальтофибробетон, радиационная защита.***Ю.М. Чувашов<sup>1</sup>, І.І. Дідук<sup>1</sup>, О.М. Ященко<sup>1</sup>, В.І. Гулік<sup>2</sup>, Н.І. Кошеленко<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Інститут матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України<sup>2</sup>Інститут проблем безпеки АЕС НАН України**ОТРИМАННЯ БАЗАЛЬТОВИХ МОДИФІКОВАНИХ В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ВОЛОКОН ДЛЯ РАДІАЦІЙНОГО ЗАХИСТУ***Досліджено вплив добавок В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на властивості базальтових розплавів і волокон для радіаційного захисту у вигляді базальтофібробетону.**Ключові слова: базальто-борні волокна, оксид бору, базальтофібробетон, радіаційний захист.***Yu.N. Chuvashov<sup>1</sup>, I.I. Diduk<sup>1</sup>, O.M. Yashchenko<sup>1</sup>, V.I. Gulik<sup>2</sup>, N.I. Koshelenko<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Institute of Materials Science named after I.N. Frantsevich NAS of Ukraine<sup>2</sup> Institute for Safety Problems of NPPs of NAS of Ukraine**OBTAINING BASALT MODIFIED В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FIBERS FOR RADIATION PROTECTION***The effect of В2O3 additives on the properties of basaltic melts and fibers for radiation protection in the form of basalt fiber concrete was studied.**Key words: basalt-boronfibers, boron oxide, basalt-fiber concrete, radiation protection.***Введение**

Использование базальтовых волокон всё более широко применяется для армирования различных композиционных материалов, в том числе в бетонах с использованием цементных вяжущих. Увеличение прочностных характеристик, трещиностойкости, температуростойкости, морозостойкости и, как следствие, долговечности является фактором широкомасштабного применения базальтовых волокон. Для этого используются непрерывные базальтовые волокна (общее названия алюмосиликатных волокон, полученных из горных пород таких как базальт, диабаз, габбро, андезит-базальт и др.) в виде фибры (рубленный ровинг со средним диаметром волокна от 12 мкм и длиной от 1 до 150 мм) [1-4].

Базальтовые волокна имеют более высокую устойчивость в агрессивных средах по сравнению со стекловолокном типа Е, фактически уступая только циркониевым волокнам [2-10].

Развитие производства базальтовых волокон обуславливает получение композиционных материалов на их основе с заданным комплексом свойств и высокими качественными показателями, оптимизацию процессов переработки и рационального применения. Но при этом не всегда учитывается возможность корректировки состава базальта другими компонентами, которые могли бы улучшить физико-химические свойства волокон или получить композиционный материал, наделенный дополнительными характеристиками или новыми свойствами.

В работе [11]авторами рассматривается армирование бетонов базальтовыми волокнами с добавками оксида бора В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (на основе как натурального, так и обогащенного бора по В-10) для защиты от нейтронного излучения в ядерных реакторах. Характеристики защитных свойств были промоделированы и получены методом Monte-Carlo с помощью Serpent кода.

Известно, что борная кислота используется для контроля критичности в водохлаждающем контуре ядерных реакторов [12], а карбид бора применяется в виде поглощающих нейтроны материалов в средствах регулирования мощности ядерного реактора [13].

Оксид бора В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> принадлежит к группе стеклообразователей и имеет самое широкое применение в стекловарении и в других технологических приложениях. Введение в состав стекла незначительного количества оксида бора содействует облегчению варки и осветлению стекла, позволяет снизить температуру варки, вязкость, поверхностное натяжение и способность расплава к кристаллизации, улучшает физико-химические данные стекла, повышает термо- и химическую

стойкость. Для введения оксида бора применяется борный ангидрид  $B_2O_3$ , борная кислота, бура и борат кальция. Для большинства шихт следует использовать предварительную плавку при температурах (500-650) °С с последующим измельчением и загрузкой в плавильные агрегаты. Плавка шихт производится при возможно быстром подъеме температуры. Длительный процесс плавки шихты, а также выдержка расплава в печи приводят к интенсивному улетучиванию компонентов стекломассы, особенно  $B_2O_3$  [14-16].

Общая особенность самого бора и его соединений – их сходство с кремнием и его соединениями [16-17]. Результаты исследования стекол структурно-чувствительными методами показывают, что в структурах боратных кристаллов и стекол одновременно встречаются два типа жестких координационных полиэдров: треугольные ( $BO_3$ ) и тетраэдрические ( $BO_4$ ) комплексы, соединенные через атомы кислорода в трехмерную сеть, такие треугольники и тетраэдры объединяются в более крупные группировки, которые также могут рассматриваться как жесткие фрагменты структуры, поскольку они встречаются практически в неизменном виде в различных кристаллических структурах боратов и слабо изменяются от температуры и давления. Распространены несколько типов таких борокислородных группировок, борокисольные и метаборатные кольца, метаборатные цепи, пентаборатные, триборатные, диборатные и пироборатные группы. Безводные бораты характеризуются каркасным, в редких случаях слоистым строением, среди водных боратов часто встречаются цепочечные и ленточные структуры [16-22].

Свойства боратных стекол зависят от катиона модификатора и сильно отличаются от свойств чистого стеклообразного оксида бора. Химическая устойчивость очень сильно зависит от структуры стекол. Химическая устойчивость боратных стекол связана с отношением в стекле  $BO_4:BO_3$  и со степенью связанности  $B_2O_3$  в бораты [14-15]. Наиболее устойчивы боратные стекла, которые содержат в своем составе оксиды металлов в количестве, необходимом для связывания всего  $B_2O_3$  в метабораты. Наиболее эффективно повышают устойчивость боратных стекол  $La_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Y_2O_5$  [24].

Таким образом в литературе много данных по составам, строению и свойствам алюмоборосиликатных стекол и волокон, однако полностью отсутствуют данные по исследованию расплавов, стекол и волокон из базальтовых горных пород с добавками оксида бора.

**Целью работы** является исследование свойств базальтовых волокон из расплавов горных пород модифицированных натуральным  $B_2O_3$ , технологических параметров их получения и армирования ими бетонов для защиты от нейтронного излучения.

## 2 Материалы и методы проведения экспериментов

Материалами для исследований выбран андезит-базальт Украины, который используется на предприятиях Украины, России и других стран в промышленном производстве непрерывных базальтовых волокон благодаря хорошим технологическим и эксплуатационным характеристикам производимых волокон [25], а также расплав, стекло и непрерывные базальтовые волокна полученные из расплава андезит-базальта без добавок оксида бора  $B_2O_3$  и с добавками  $B_2O_3$  от 6,0 мас.% (состав 1) до 12,0 мас.% (состав 2).

В качестве модификатора использовался борный ангидрид,  $B_2O_3$  (бесцветное стеклообразное вещество, плавящееся при температуре около 300 °С).

В таблице 1 представлены данные по химическому составу исходного андезит-базальта и приведены требования к химическому составу [26] для производства непрерывных волокон.

Таблица 1

Химический состав		
Оксиды	Содержание, мас.%	
	Андезит-базальт, Украина	Требования к сырью для производства непрерывных волокон
$SiO_2$	52,84	47,5-55,0
$TiO_2$	0,50	0,2-2,0
$Al_2O_3$	17,28	14,0-20,0
$Fe_2O_3$	8,97	7,0-13,5
$FeO$	1,66	
$MnO$	-	-
$MgO$	6,30	3,0-8,5

CaO	7,10	7,0-11,0
Na <sub>2</sub> O	2,20	2,5-7,5
K <sub>2</sub> O	1,60	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-
H <sub>2</sub> O	-	-
П.п.п.	1,77	не более 5,0
Сумма	100,23	
Мк	5,23	
Мв	2,60	2,2-2,7
По результатам химического анализа рассчитаны модуль кислотности Мк, показывающий кислотно-основные характеристики и модуль вязкости Мв [27].		

Получение расплавов и определение кристаллизационных свойств по температуре верхней границы кристаллизации проводили, используя лабораторные высокотемпературные печи с температурой применения до 1500 °С [28-30].

Для получения стекол расплавы шихт «закаливали» в воду. Резкое охлаждение позволяет зафиксировать стеклообразное состояние, не допустив кристаллизации, что важно для получения однородного стекла. Определение однородности (степень гомогенизации) полученных стекол, наличие кристаллической фазы при определении кристаллизационной способности, а также измерение диаметра непрерывных волокон проводили на оптическом микроскопе с увеличением более 750<sup>x</sup>. Получение стекол с добавками борного ангидрида проводили в два этапа, сначала получали стекла из андезито-базальта, измельчали до фракции (1-2) мм и тщательно перемешивали с измельченным борным ангидридом.

Микроморфологические исследования образцов и количественный микроанализ проводили на растровом электронном микроскопе Tescan Mira 3 LMU (Tescan, Чехия) и энергодисперсионном спектрометре Oxford Instruments X-Max 80mm<sup>2</sup> SDD (Oxford Instruments, Великобритания). Микроморфология образцов исследовалась с помощью регистрации вторичных (детекторы SE и In Beam) и упруго отраженных электронов (детектор BSE). Определения элементного состава проводились в режимах Point ID и анализатора программного обеспечения INCA.

Температурную зависимость вязкости расплава определяли на вискозиметре ротационного типа [31]. Метод измерения является относительным. В его основу положен ротационный способ. Была проведена градуировка по эталонному стеклу К-15 и вязким жидкостям ПМС-500 и ПМС-1000. Относительная погрешность измерения при доверительной вероятности P=0,95 составляет 6 %. В точках измерения расплав изотермически выдерживался в течение 0,5 часа.

Непрерывные волокна получали из стекол на лабораторной установке с диаметром фильеры 1,8 мм и постоянной скоростью вытягивания равной 1580 м/мин [25, 32].

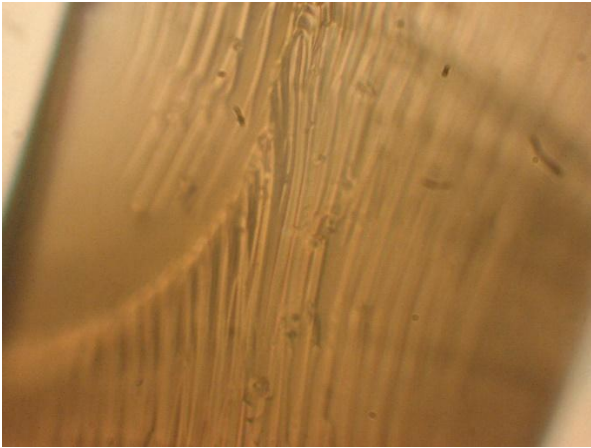
Прочность волокна на разрыв определяли для элементарного (единичного) волокна на динамометре весового типа по ГОСТ 6943.5-71 [33].

Химическая устойчивость непрерывных волокон оценивалась по потерям массы на поверхности 5000 см<sup>2</sup> при трех часовом кипячении в агрессивных средах [34].

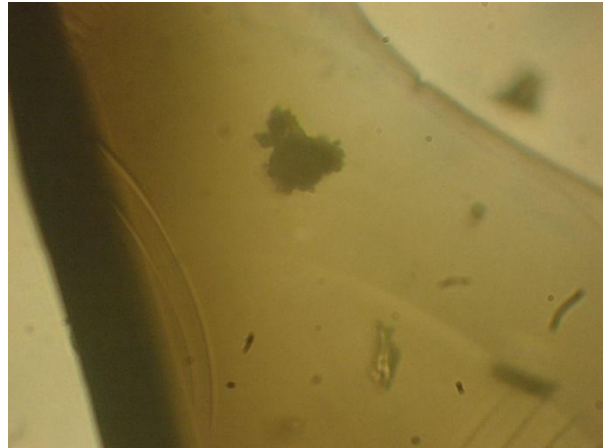
Для экспериментального определения поглощения нейтронного излучения изготовлены образцы бетона, армированного базальтовой фиброй модифицированной оксидом бора (далее базальто-борной фиброй) от 6 до 12 мас.%. Изготовлено пять наборов образцов бетона (по 5 штук каждого) с различной концентрацией базальто-борной фибры (5, 20 и 30 кг/м<sup>3</sup>) в каждом из наборов. Образцы представляли собой монолитный бетон в форме куба со сторонами 10 см. Условное обозначение образцов: R (без фибры), А (6 мас.%, концентрация – 5 кг/м<sup>3</sup>), В (6 мас.%, концентрация – 20 кг/м<sup>3</sup>), С (12 мас.%, концентрация – 5 кг/м<sup>3</sup>), D (12 мас.%, концентрация – 30 кг/м<sup>3</sup>). Измерение плотности потока нейтронов (ППН) проводились радиометром-дозиметром МКС-01Р с блоком детектирования БДКН-03Р.

### 3 Результаты и обсуждения

Степень гомогенизации стекол с добавками В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> после 4-х часов выдержки при температуре 1450 °С представлено на фотоснимках с оптического микроскопа при (750-1000)<sup>x</sup> увеличении (рис.1).

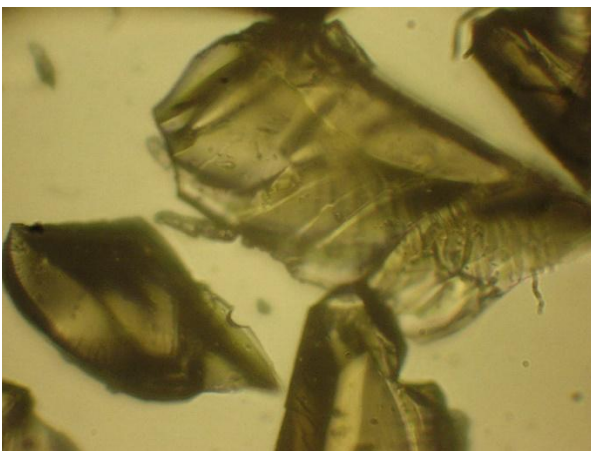


а) однородное стекло

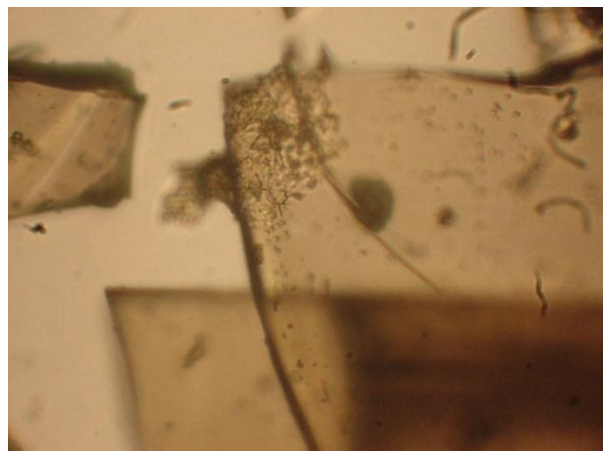


б) стекло с участком непровара

Андезито-базальт без добавок

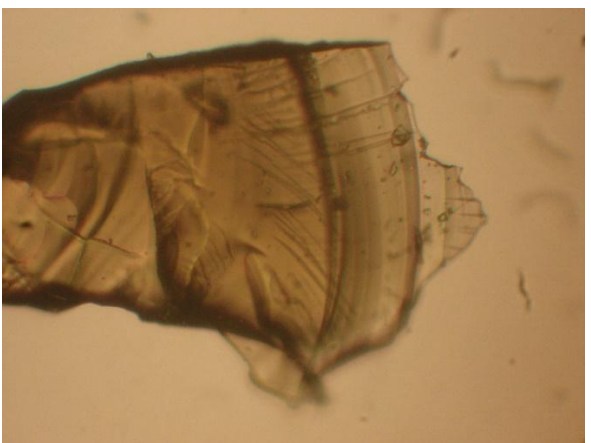


в) однородное стекло

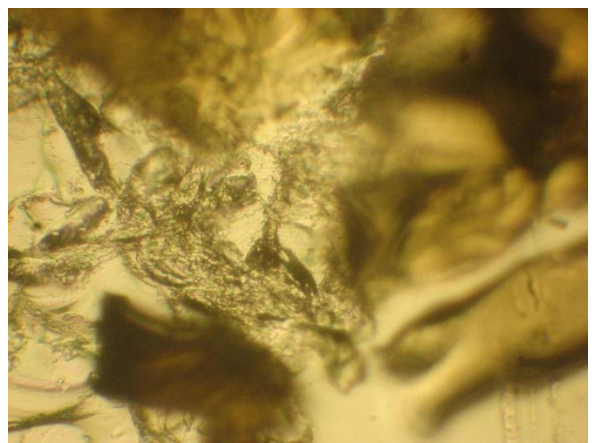


г) стекло с участком ликвации

Состав 1



д) однородное стекло



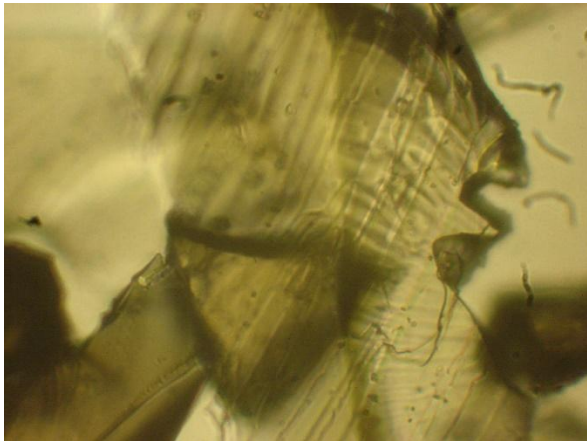
е) стекло с участком ликвации

Состав 2

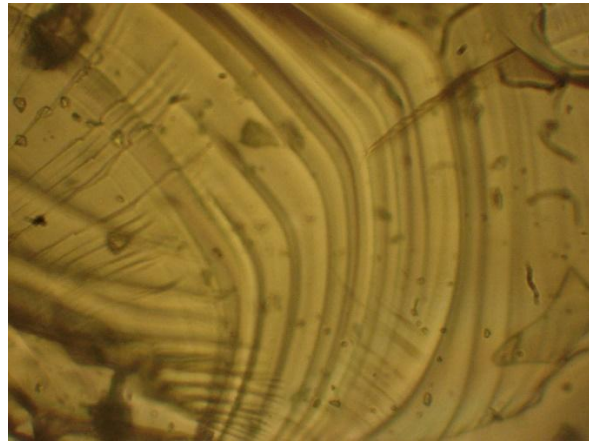
**Рис. 1 Степень гомогенизации стекол после выдержки при 1450 °С в течение 4-х часов**

Как видно из рис.1 после 4-х часов выдержки расплава при температуре 1450 °С стекла модифицированные  $V_2O_5$  достаточно однородны (в; д), отсутствуют непровары, которые в незначительном количестве встречаются в стеклах из андезито-базальта (б), однако остаются участки ликвации (г, е), причем в стелах состава 2 (е) такие участки немного больше по площади.

«Доваривание» шихты состава 1 в течение 1 часа и состава 2 в течение 3-х часов (рис.2) позволяет практически полностью избавиться от участков ликвации, стекло становится однородным.



Состав 1, выдержка 5 часов



Состав 2, выдержка 7 часов

**Рис. 2 Степень гомогенизации стекол после выдержки при 1450 °С**

Таким образом, общее время выдержки расплава при температуре 1450 °С составило – 5 часов для состава 1 (6 мас.%  $V_2O_3$ ) и 7 часов для состава 2 (12 мас.%  $V_2O_3$ ) в лабораторных условиях.

Температурная зависимость вязкости и кристаллизационная способность практически полностью определяют возможность получения волокон из расплава определенным способом. Результаты определения вязкости представлены в табл.2. В таблице приведены данные по температуре верхнего предела кристаллизации ( $T_{впк}$ ), характеризующей способность расплава к кристаллизации при его охлаждении.

Таблица 2

**Температурная зависимость вязкости и температура верхнего предела кристаллизации ( $T_{впк}$ )**

Порода, месторождение, номер пробы	Исследуемые параметры					$T_{впк}$ , °С
	Вязкость, дПа с, при $T$ , °С					
	1450	1400	1350	1300	1250	
Андезито-базальт	195	302	562	1047	1820	1240
Состав 1 (6 % $V_2O_3$ )	150	260	455	860	1690	1240
Состав 2 (12 % $V_2O_3$ )	78	127	220	400	820	1240

Кристаллизационную способность расплава оценивали по величине верхнего предела кристаллизации ( $T_{впк}$ ). Исследования показали, что  $T_{впк}$  всех составов, как и исходного андезито-базальта составляет 1240 °С, т.о. введение  $V_2O_3$  в количестве до 12 мас.% не влияет на кристаллизационную способность расплавов.

На рис. 3 показана зависимость вязкости от температуры, на рис.4 приведена прямая зависимость логарифма вязкости от обратной температуры.



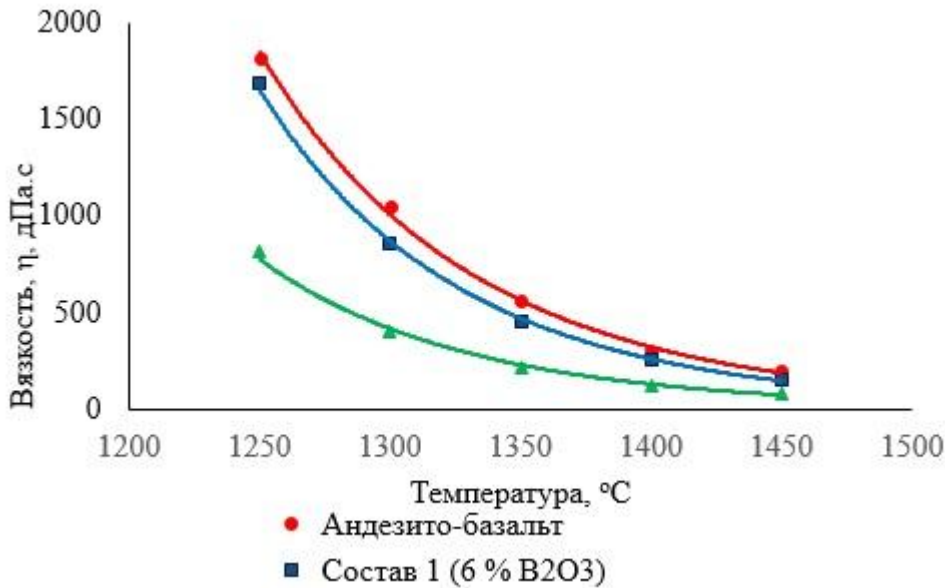


Рис. 3 Температурная зависимость вязкости

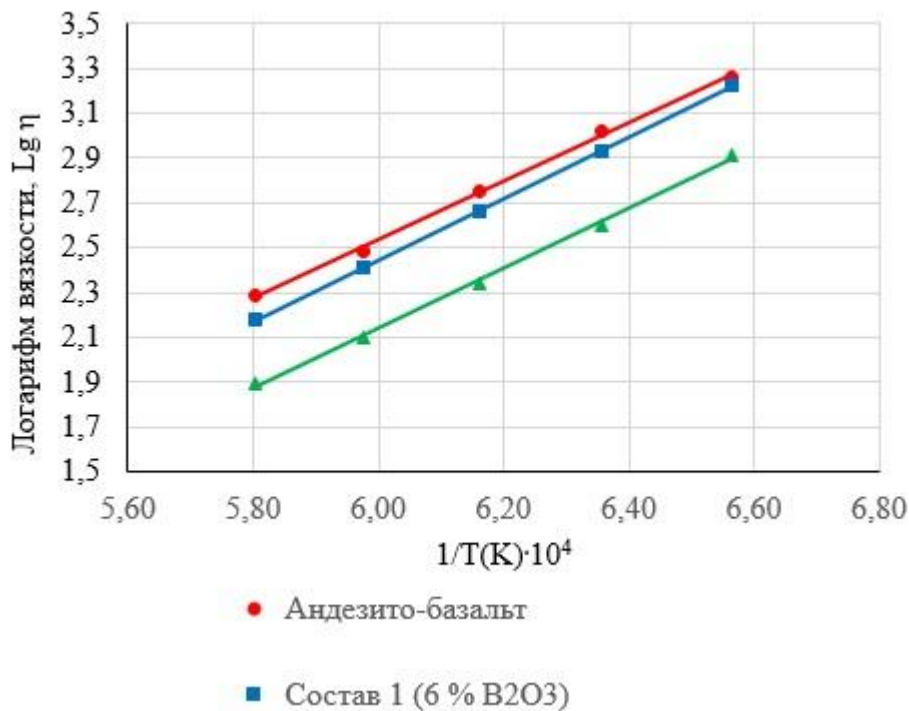


Рис. 4 Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры T, К

Из табл.2 рис.3 и 4 видно, что андезит-базальт образует высоковязкий расплав, согласно классификации приведенной в [25, С.28], после введения добавок оксида бора расплавы становятся вязкими, особенно заметно влияние добавки В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в количестве 12 мас.%, более чем в два раза понижающее абсолютные значения вязкости исходного расплава из андезит-базальта.

Вязкость и кристаллизационная способность расплавов в большей степени чем, например, поверхностное натяжение и смачивающая способность влияют на температурный интервал выработки волокон (Т<sub>и.в.в.</sub>), который является одним из важнейших критериев оценки пригодности горных пород для получения волокон. Температурный интервал выработки (формования) это верхняя и нижняя температурные границы, в пределах которых волокно вырабатывается без обрыва в течение 30 минут и для производства непрерывных волокон температурный интервал выработки должен быть не менее 60-70 °С [25].

Определение температурного интервала выработки заключается в измерении максимальной и минимальной температуры формования волокон при механическом вертикальном вытягивании нити из однофильного тигля на вращающуюся бобину при которых в процессе получения

волокон отсутствует не только обрывность, но и затекание фильерного поля вследствие высокой смачивающей способности, пульсирование расплава на выходе фильеры, неравномерность по диаметру при данных температуре и уровне расплава в тигле. Результаты исследований по определению температурного интервала выработки волокон (Т.в.в.) и диаметра полученных волокон представлены в таблице 3.

Таблица 3

**Температурный интервал выработки непрерывных волокон**

Проба, состав	Т.в.в., °С	Диаметр волокна, мкм
диаметр фильеры – 1,8 мм		
Андезито-базальт	1390 - 1450	7,0-10,0
Состав 1 (6 % В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> )	1360-1450	6,5-10,0
Состав 2 (12 % В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> )	1350-1450	6,5-10,0
диаметр фильеры – 2,0 мм		
Андезито-базальт	1380-1450	8,0-11,0
Состав 1 (6 % В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> )	1330-1450	5,6-11,0
Состав 2 (12 % В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> )	1320-1450	6,5-12,0

Введение оксида бора в расплав андезито-базальта расширяет температурный интервал выработки волокон, на (30-40) °С для состава 1 и на (50-60) °С для состава 2 при увеличении диаметра фильеры от 1,8 до 2,0 мм. Значительное расширение Т.в.в. имеет важное значение для возможности использования фильерных питателей с увеличением количества фильерных отверстий по сравнению с используемыми в промышленных условиях (200-400) в настоящее время.

Прочность непрерывных волокон и химическая устойчивость в щелочной и кислотной среде представлены в таблице 4.

Таблица 4

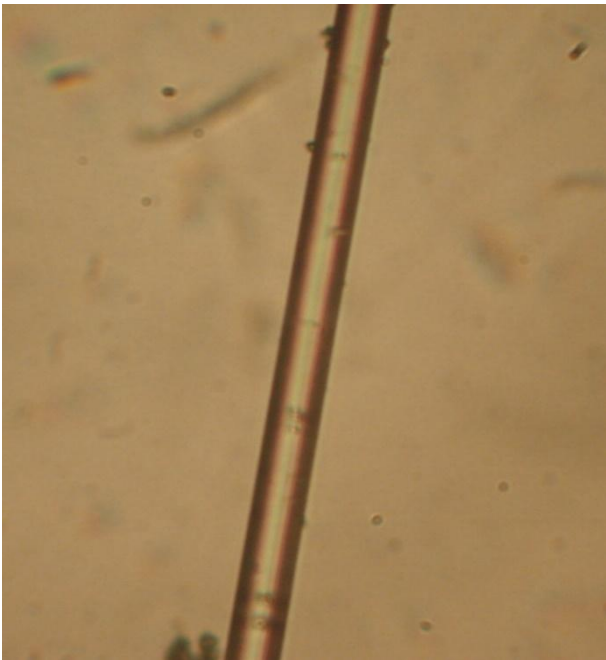
**Физико-химические характеристики полученных волокон**

Волокно	Характеристики					
	Диаметр, мкм	Средняя прочность, МПа	2NNaOH		2N HCl	
			Стойкость, %	Потеря массы, мг	Стойкость, %	Потеря массы, мг
Андезито-базальт	11,3	1840	77,6	943,0	87,0	523,0
Состав 1 (6% В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> )	10,6	1840	86,5	544,0	73,7	1060
Состав 2 (12 % В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> )	11,4	1850	80,0	780,0	62,0	1510,0

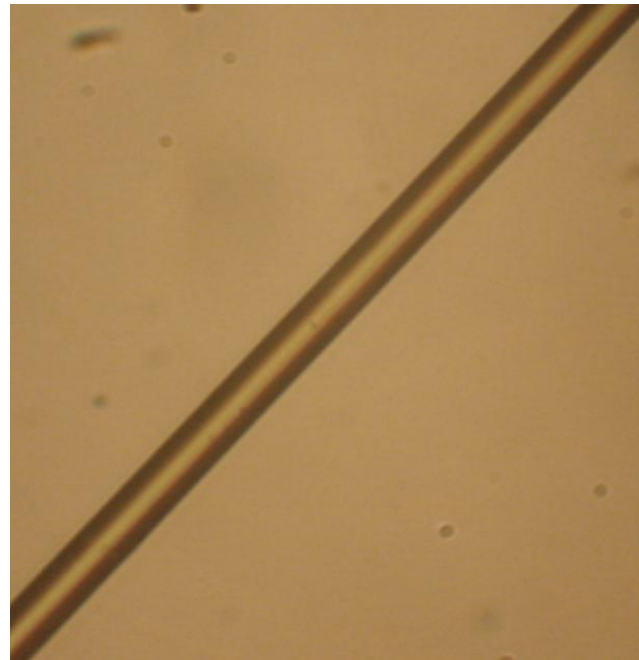
Незначительное увеличение прочности наблюдается для волокон, полученных из расплава андезито-базальта, модифицированного 12 мас.% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>.

Введение оксида бора в состав волокон увеличивает щелочеустойчивость волокон, для состава 1 на 9 % и 2,4 % для состава 2 по сравнению с исходным андезито-базальтом, при этом значительно снижается кислотоустойчивость, на 13 и 25 % для составов 1 и 2 соответственно.

Микроструктура полученных волокон (диаметр 9 мкм) показана на рис.5. Видно, что волокно модифицированное В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> имеет более равномерную однородную гладкую поверхность (без видимых микротрещин и кристаллических включений).



волокно из андезито-базальта



волокно из андезито-базальта с добавкой оксида бора  $B_2O_3$

Рис. 5 Микроструктура полученных волокон

Микроморфология и количественный микроанализ полученных непрерывных волокон представлен на рис.6-9 и в табл.5-6.

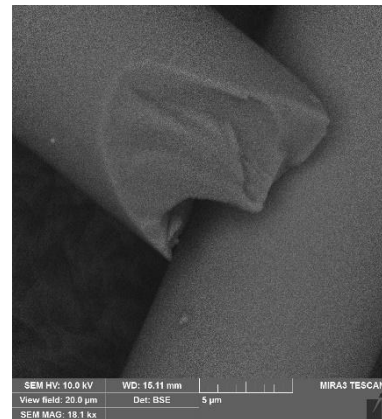
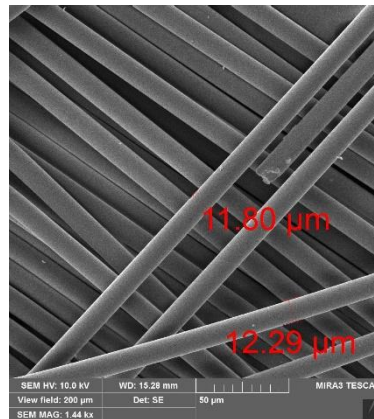
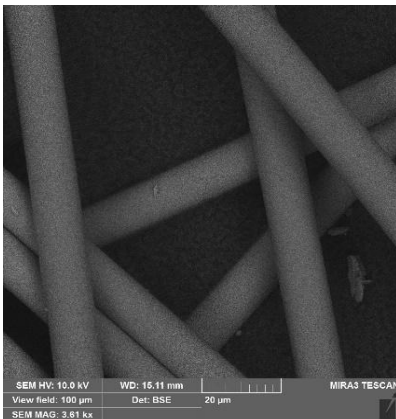


Рис. 6 СЭМ-фотографии базальтовых непрерывных волокон из андезито-базальта

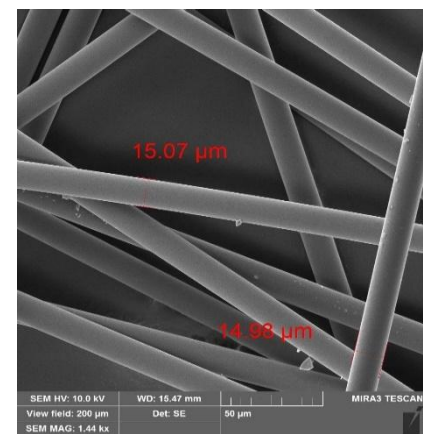
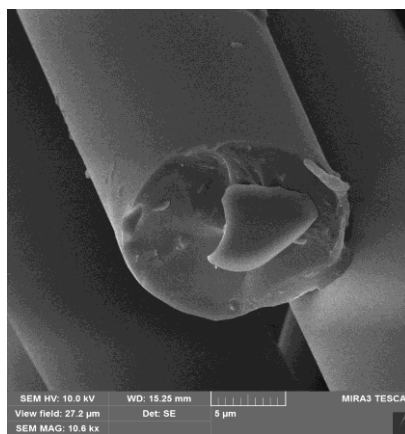
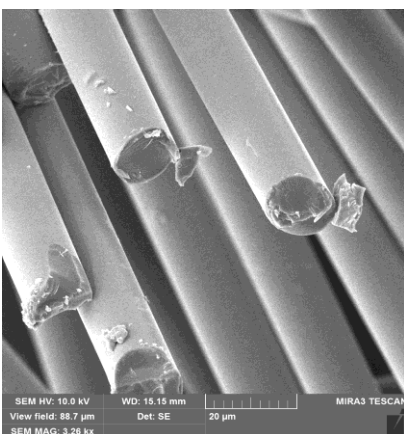


Рис. 7 СЭМ-фотографии базальтовых непрерывных волокон с добавкой  $B_2O_3$  (6 мас.%)



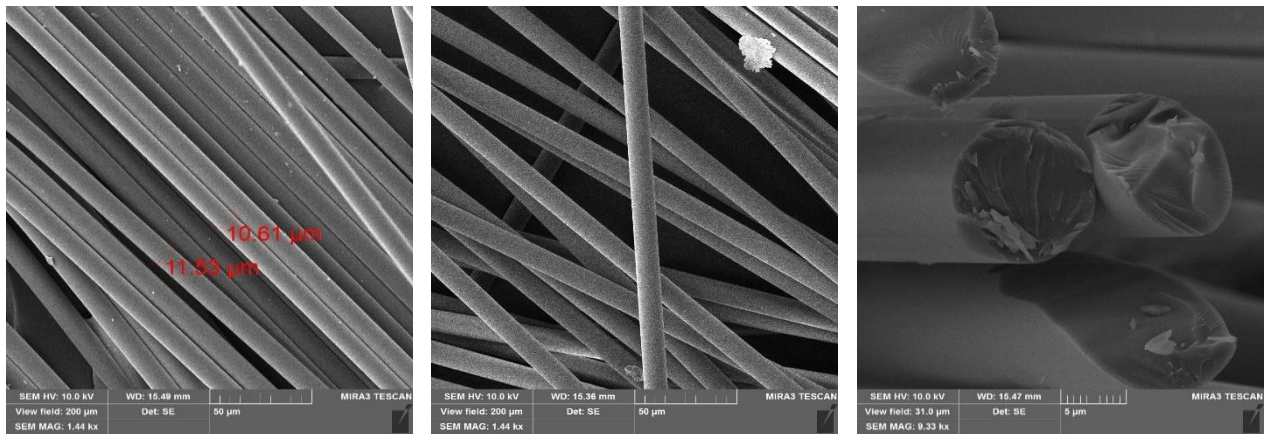


Рис. 8 СЭМ-фотографии базальтовых непрерывных волокон с добавкой  $B_2O_3$  (12 мас.%)

Таблица 5

**Выборочный микрозондовый анализ состава базальтовых непрерывных волокон из андезитового базальта и с добавками  $B_2O_3$**

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

Таблиця 6

**Состав базальтовых непрерывных волокон из андезито-базальта и с добавками В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>**

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

Как видно из табл.5-6, В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> хорошо распределяется в модифицированном волокне, 5,9 мас.% для состава 1 (введение 6 мас.% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>) и 11,23 мас.% для состава 2 (введение 12 мас.% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>).

Измерения плотности потока нейтронов (ППН) были проведены для двух условий облучения образцов, в различных геометриях:

- образцы бетона размещены в изотропном нейтронном поле от Pu-Be источника нейтронов ("простой" нейтронный эксперимент).
- измерения с экранированным детектором, что позволяет учесть влияние отраженных и рассеянных нейтронов ("сложный" нейтронный эксперимент).

В "простом" эксперименте блок детектирования располагался по оси и на высоте расположения источника в контейнере. Расстояние между блоком детектирования и передней стеной контейнера L = 500 мм.

Схема геометрии измерений в "простом" и "сложном" экспериментах приведена на Рисунке 9. Для проведения измерений в "сложном" эксперименте был собран контейнер из нейтрон-стопов (полиэтиленовые блоки с включением бора). Контейнер - это закрытая со всех сторон коробка в виде параллелепипеда размерами (580 × 500 × 300) мм, толщина стенок 70 мм. В одной из стенок контейнера сделано прямоугольное отверстие сечением равным сечению образцов. Внутри контейнера напротив отверстия устанавливался блок детектирования.

Для каждого эксперимента проводилось 10 измерений ППН ф0 без образцов бетона. Измерения проводились для тепловых, а также промежуточных и быстрых нейтронов (блок детектирования с установленной кадмиевой насадкой). Напротив отверстия между блоком детектирования и источником последовательно устанавливались от одного до пяти образцов бетона с каждого набора (R, A, B, C, D).

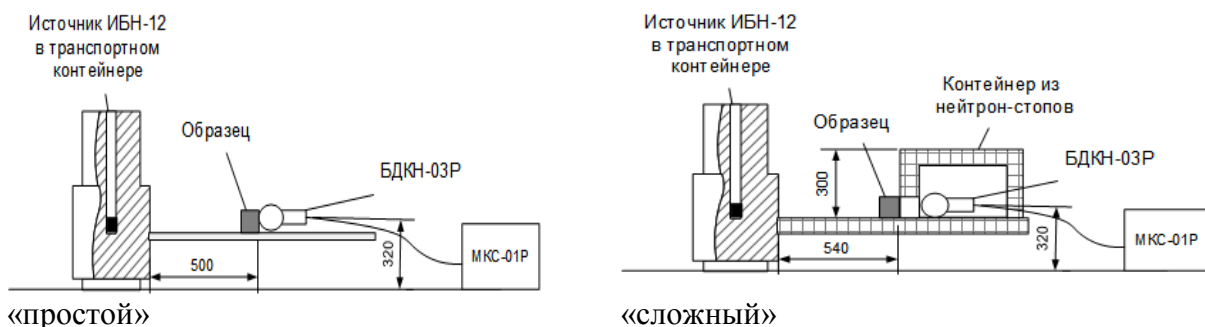


Рис. 9 Схематическое изображение геометрии нейтронных измерений

Результаты проведенных экспериментов были представлены в статье [35] и на конференции FISA 2019 and EURADWASTE '19 conferences in Safety of Reactor System and Radioactive Waste Management [36], где работа была отмечена наградой «За инновационность и высокий научный уровень».

Как следует из результатов нейтронного эксперимента, малые дозы базальт-борной фибры не дают значительного эффекта для защитных свойств бетона от нейтронного излучения (результаты лежат в рамках статистической погрешности).

Большие дозы базальт-борной фибры дают хороший эффект для защитных свойств бетона от нейтронного излучения. В [35] отмечено, что фибра с 12 %  $B_2O_3$ , уже для 10 см бетона уменьшает поток нейтронов на 15 % (с 6 % оксида бора уменьшает на 3 %). Для бетона толщиной 50 см разница в дозировке оксида бора не заметна, оба типа фибры в (2-3) раза уменьшают поток нейтронов для этого случая.

Таким образом: фибру с 6 % оксида бора можно рекомендовать для большой толщины бетонов; фибру с 12 % оксида бора – для малой толщины бетонов.

#### **Выводы**

1. В лабораторных условиях получены расплавы из андезито-базальта, модифицированные (с добавками)  $B_2O_3$  (6 и 12 мас.%), время выдержки расплавов при температуре 1450 °С для получения однородных стекол составило от 5 до 7 часов соответственно.

2. При введении добавок оксида бора расплавы становятся менее вязкими, особенно заметно влияние добавки  $B_2O_3$  в количестве 12 мас.%, более чем в два раза понижающее абсолютные значения вязкости исходного расплава из андезито-базальта.

3. Введение оксида бора в расплав андезито-базальта расширяет температурный интервал выработки волокон, на (30-40) °С для состава 1 (6 мас.%) и на (50-60) °С для состава 2 (12 мас.%) при увеличении диаметра фильеры от 1,8 до 2,0 мм.

4. Добавка  $B_2O_3$  в количестве 12 мас.% способствует увеличению прочности модифицированных волокон.

5. Увеличение щелочестойкости волокон до 9 % наблюдается при введении  $B_2O_3$  6 мас.% и 2,4 % при введении  $B_2O_3$  12 мас.%, при этом значительно снижается кислотоустойчивость, на 13 и 25 % для составов 1 и 2 соответственно.

6. Оксид бора  $B_2O_3$  хорошо распределяется в модифицированном волокне, 5,9 мас.% для состава 1 (при введении 6 мас.%  $B_2O_3$ ) и 11,23 мас.% для состава 2 (при введении 12 мас.%  $B_2O_3$ ).

7. Проведенные экспериментальные определения поглощения нейтронного излучения показали, что малые дозы базальт-борной фибры не дают значительного эффекта для защитных свойств бетона, а большие дозы базальт-борной фибры ((20-30) кг/м<sup>3</sup>) дают хороший эффект для защитных свойств бетона от нейтронного излучения. Фибра с 12 %  $B_2O_3$ , уже для 10 см бетона уменьшает поток нейтронов на 15% (с 6%  $B_2O_3$  уменьшает на 3 %). Для бетона толщиной 50 см оба типа фибры в (2-3) раза уменьшают поток нейтронов для этого случая. Фибру с 6 %  $B_2O_3$  можно рекомендовать для большой толщины бетонов; фибру с 12%  $B_2O_3$  - для малой толщины бетонов.

#### **Список использованных источников**

1. Гигинейшвили Д. Начало новой эры применения базальтового камня / Д. Гигинейшвили, В. Савенко // Винахідник і раціоналізатор. – 2019, № 1.- С.14-19.
2. Пащенко А.А., Сербин В.П. Армирование цементного камня минеральным волокном.-Киев: УкрНИИТИ, 1970.- 45 с.
3. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. 2-е изд. - К.: Вища шк. Головное изд-во, 1985. - 440 с.
4. Бирюкович К.Л., Бирюкович Ю.Л., Бирюкович Д.Л. Стеклоцемент в строительстве. – Киев: Будівельник, 1986.-95 с.
5. Армирование неорганических вяжущих веществ минеральными волокнами / А. А. Пащенко, В. П. Сербин, А. П. Паславская и др. Под ред. А. А. Пащенко. – М. : Стройиздат, 1988. – 200 с.
6. Базальтовые волокна для армирования строительных конструкций/ Рабинович Ф.Н. // Конверсия в машиностроении. - 1999 - №5 - с. 9-12.
7. Рабинович Ф.Н. Стойкость базальтовых волокон в среде гидратирующих цементов / Ф. Н. Рабинович, В.Н. Зуева, Л. В. Макеева. Стекло и керамика, 2001. №12.– С. 12–14.
8. Композиційні матеріали на основі волокон з гірських порід та неорганічних в'язучих. / Глуховський В.В., Свідерський В.А., Ященко О.М, та ін. – К. НАН України, Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича, 2006.-140 с.
9. Харун М., Коротеев Д.Д., Дхар П., Ждеро С., Елроба Ш.М. Физико-механические свойства базальто-волокнистого высокопрочного бетона / Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. 2018. Т. 14. № 5. С. 396–403.
10. Bin Wei, Hailin Cao, Shenhua Song. Tensile behavior contrast of basalt and glass after chemical treatment / Materials and Design.-31.-2010.- PP.4244-4250.

11. Zorla E. Radiation shielding properties of high performance concrete reinforced with basalt fibers infused with natural and enriched boron / E.Zorla, C. Ipbüker, A. Biland, M. Kiisk, S. Kovaljov, A.Tkaczyk, V. Gulik // Nuclear Engineering and Design.- 313 (2017).- PP.306–318.
12. Электронный ресурс - <https://www.borax.com/applications/nuclear-energy>.
13. Палеха В.А. Бор.Свойства и применение в ядерной энергетике / В.А. Палеха, А.А.Гетьман // Литье и металлургия. - 3(88), 2017.- С.91-94.
14. Павлушкин Н.М. "Химическая технология стекла и ситаллов" М. Стройиздат, 1977, - 360 с.
15. Мазелев Л.Я. Боратные стекла. Издательство Академии наук БССР. Минск, 1958, 172 с.
16. C. Joo, U. Werner-Zwanziger, J.W. Zwanziger. The ring structure of boron trioxide glass. // Journal of Non-Crystalline Solids 261 (2000) PP.282-286.
17. M. Kodama and S. Kojima. Anharmonicity and fragility in lithium borate glasses. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 69 (2002) 961-970.
18. Alex C. Hannon, Adrin C. Wright, John A. Blackman, Roger N. Sinclair. The vibrational modes of vitreous B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: inelastic neutron scattering and modelling studies. Journal of Non-Crystalline Solids 182 (1995).- PP.78-89.
19. J.A. Tossel. Calculation of the structural and spectral properties of boroxol ring and non-ring B sites in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses.// Journal of Non-Crystalline Solids 183 (1995).- PP.307-314.
20. M.A. Ramos, J.A. Moreno, S. Vieira, C. Prieto, J.F. Fernandez. Correlation of elastic, acoustic and thermodynamic properties in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses.// Journal of Non-Crystalline Solids 221 (1997).- PP.170-180.
21. Tetssuji Yano, Noboru Kunimine, Shuichi Shibata, Masayuki Yamane. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. II. Conversion between BO<sub>4</sub> and BO<sub>2</sub>O- units at high temperature.// Journal of Non-Crystalline Solids 321 (2003).- PP.147-156.
22. Tetssuji Yano, Noboru Kunimine, Shuichi Shibata, Masayuki Yamane. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass.// Journal of Non-Crystalline Solids 321 (2003) 157-168.
23. Pernice, S. Esposito, A. Aronne, V.N. Sigaev. Structure and crystallization behavior of glasses in the BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.// Journal of Non-Crystalline Solids 258 (1999) 1-10.
24. Павлушкин Н.М. "Основы технологии ситаллов". Учебное пособие для ВУЗов. М: Стройиздат, 1979.
25. Джигирис Д. Д., Махова М. Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416 с.
26. Электронный ресурс - <http://www.bavoma.com>
27. Горяинов К.Э., Дубенецкий К.Н., Васильков С.Г., Попов Л.Н. Технология минеральных теплоизоляционных материалов и легких бетонов. – М.: Стройиздат, 1976. – С.531-536.
28. 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.
29. Некоторые особенности горных пород и их расплавов, пригодных для получения волокон /Махова М.Ф., Горбачев Г.Ф. и др. //В сб. : Строительные материалы, изделия и санитарная техника, Вып.5 – Киев,1982.
30. Технология стекла /Китайгородский И.И. и др.-М.:Стройиздат.,1967.-623 с.
31. Бонди А. Теория вязкости / Реология / Под ред. Ф.Эйриха. – М.: Высш. Школа, 1980.- С.352.
32. Методика определения температурного интервала выработки непрерывного волокна из горных пород /НИЛБВ ИПМ АН Украины.-К.1990
33. Методика определения прочности при растяжении непрерывных волокон /НИЛБВ ИПМ АН Украины. - Киев. 1989.
34. Зак А.Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна / А.Ф. Зак. - М.: Ростехиздат. 1962 г. - 224 с.

**Рецензент:****Баглюк Г.А.**, зам. дир. ПМ НАН України, д.т.н., ст.н.сп.

Стаття надійшла до редакції 15.09.2019