

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу
Рыбина Вячеслава Андреевича
на тему: «Физико-химическое исследование базальтового волокна с
защитными щелочестойкими покрытиями», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела»**

Актуальность темы. Диссертационная работа посвящена исследованию влияния покрытий из диоксида титана и диоксида циркония на механизм деградации базальтового волокна в разных щелочных средах. Бетон, армированный волокнами, в частности, базальтовыми, является одним из наиболее значимых конструкционных материалов. Известно, однако, что базальтовое волокно деградирует в сильнощелочной среде бетона, что ухудшает прочностные характеристики композита. Актуальность данной работы обусловлена важными фундаментальными и прикладными аспектами: недостаточной изученностью механизма травления базальтового волокна, необходимостью разработки методов его защиты от воздействия щелочной среды, т.е. необходимостью создания новых конструкционных материалов, удовлетворяющим потребностям современного общества.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Диссертантом изучены и критически проанализированы данные, изложенные в современной литературе, относительно строения базальтового волокна, его деградации в щелочных средах, а также методах предотвращения указанной деградации. Список использованной литературы содержит 112 наименований. Автор вполне корректно использует известные методы синтеза и охарактеризования композитных материалов, результаты и выводы диссертанта достаточно обоснованы и достоверны.

Оценка новизны и достоверности. При выполнении работы был получен ряд новых научных результатов, в частности:

- Разработана методика нанесения защитных ZrO_2 и TiO_2 покрытий на базальтовое волокно золь-гель методом из водных и водно-спиртовых золей.
- Разработаны методики щелочного травления базальтового волокна с нанесенными покрытиями из ZrO_2 и TiO_2 в водных растворах $NaOH$ и $Ca(OH)_2$.
- Получены данные по морфологии, элементному составу поверхности и разрывной прочности базальтового волокна в зависимости от типа нанесенного покрытия, типа щелочной среды и времени обработки. Определены оптимальные условия нанесения каждого типа покрытий на волокно.
- Предложена схема травления базальтового волокна с оксидными покрытиями в разных щелочных средах. Показано, что нанесение оксидных ZrO_2 и TiO_2 покрытий замедляет процесс травления базальтового волокна в обоих щелочных растворах, причем покрытие из ZrO_2 обеспечивает лучшую устойчивость к щелочи, чем из TiO_2 .

Научно-практическое значение. Значимость полученных автором результатов обусловлена тем, что:

1. Разработанная методика нанесения покрытий из TiO_2 и ZrO_2 позволяет в широких пределах модифицировать параметры покрытий для достижения хорошей адгезией к волокну и равномерного распределения по его поверхности. Предложенная методика может быть адаптирована к существующим технологическим схемам получения базальтового волокна различных составов или стеклянных волокон.

2. Нанесенные с применением данной методики покрытия из TiO_2 и ZrO_2 повышают стойкость базальтового волокна в растворах $NaOH$ и $Ca(OH)_2$.

Базальтовое волокно с повышенной щелочной стойкостью может быть использовано в качестве армирующего компонента композитов, матрица которых имеет щелочную среду. Кроме того, волокно с покрытиями из TiO_2 и ZrO_2 может быть основой текстильных материалов и изделий, эксплуатирующихся в условиях высоких значений pH.

Оценка содержания диссертации и ее завершенности. Диссертация В.А. Рыбина написана на актуальную тему хорошим и ясным научным языком, автор подробно описывает все использованные методики и критически анализирует полученные результаты.

Во **введении** обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследования, практическая значимость и выносимые на защиту положения.

В **первой главе** представлен литературный обзор, в котором рассматриваются методы получения, состав, структура и свойства базальтового волокна, его поведение в щелочной среде. Рассмотрены современные подходы, используемые для предотвращения деградации волокна в сильнощелочной среде. На основе обзора литературных данных обоснована актуальность работы, ее цель и задачи.

Во **второй главе** описаны используемые при выполнении данной работы реагенты и материалы. В данной главе приведены методики приготовления образцов, методики травления и описаны методы, использованные для изучения образцов (СЭМ/ЭДС, РФА, ИКС, мессбауэровская спектроскопия).

В **третьей главе** обсуждаются результаты исследования базальтового волокна после термической обработки и после нанесения покрытий из диоксида титана и диоксида циркония. В первом разделе исследовано изменение свойств волокна (морфология поверхности, фазовый и элементный состав) при его термической обработке. Во втором и третьем разделах изучены волокна с нанесенными ZrO_2 и TiO_2

покрытиями, соответственно, показана взаимосвязь между условиями нанесения покрытий и их морфологией и составом. В четвертом разделе рассмотрены покрытия смешанного ZrO_2 - TiO_2 состава.

В четвертой главе исследуется коррозия исходного и модифицированного базальтового волокна в растворах $NaOH$ и $Ca(OH)_2$. В первом разделе изучена кинетика коррозии базальтового волокна, где показано, что защитное покрытие замедляет растворение волокна в первые две недели, однако затем защитные свойства ослабевают. Во втором разделе рассматривается коррозия в щелочных средах исходного волокна, где подробно описаны морфологические изменения на поверхности, наблюдаемые при повышении длительности выдерживания волокна в щелочных растворах. В третьем и четвертом разделах изучено травление волокон с покрытиями из TiO_2 и ZrO_2 в растворах $NaOH$ и $Ca(OH)_2$, соответственно, где показаны различия в травлении волокон с покрытиями и без них. Установлено, что защитное покрытие замедляет травление волокна в щелочных растворах, причем покрытие из ZrO_2 более устойчиво к щелочи, чем из TiO_2 . В пятом разделе описаны изменения разрывной прочности волокон до и после травления. В шестом разделе рассмотрена предложенная автором схема травления базальтового волокна с защитными покрытиями в щелочных растворах.

В пятой главе приводятся данные по армированию бетонов базальтовыми волокнами и исследуется влияние нанесенных ZrO_2 и TiO_2 покрытий на изменения, происходящие с волокном в сильнощелочной среде композиционной фибробетонной матрицы.

Диссертация заканчивается **Выводами**, за которыми следует **Список литературы** из 112 наименований.

В целом, диссертация В.А. Рыбина является законченным исследованием, автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Основные положения диссертации нашли отражение в 4

публикациях автора в реферируемых журналах, входящих в перечень ВАК и базу данных Web of Science, а также более 10 докладах на российских и международных конференциях.

Замечания по диссертационной работе.

1. В тексте диссертации не приведены условия (время, температура) погружения волокон в золь при нанесении защитных покрытий, а также проводилась ли оптимизация этих параметров. Кроме того, не указаны степень и критерии отмывки образцов после щелочного травления.

2. При описании методики элементного анализа (ЭДС) не приводятся диаметр анализируемой области и глубина анализа, а также описание того, каким образом автору удалось проанализировать состав поверхности и объема стекла.

3. В диссертации автор упоминает о пористости защитного покрытия, что может быть важно для охарактеризования его проницаемости. Непонятно, однако, сделано такое заключение только из данных о морфологии поверхности или проводились измерения пористости и удельной поверхности изученных образцов.

4. Из текста диссертации не совсем ясно, с чем сопоставлялись волокна после нанесения TiO_2 и ZrO_2 покрытий и прокали при 550°C , с прокаленным или исходным волокном. В последнем случае именно проковка может быть причиной наблюдавшегося снижения механической прочности волокон с нанесенными защитными покрытиями, поскольку сам автор показал возможность изменения морфологии, фазового и элементного состава волокон после термообработок.

5. К сожалению, говоря о минимизации влияния CO_2 при обработке волокон раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$, автор не оценил степень этой минимизации, т.е. что было бы без использования автором специальных условий щелочного травления. Это позволило бы лучше продемонстрировать достоинства разработанной методики.

Отмеченные замечания и недостатки, однако, не влияют на общее высокое качество работы и главные теоретические и практические результаты и выводы диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Рыбина Вячеслава Андреевича, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно обоснованные подходы к решению задачи создания новых конструкционных материалов и композитов, имеющей существенное значение для таких отраслей знаний, как материаловедение и химия стекла. Она соответствует специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела» и требованиям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 и предъявляемого ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Рыбин Вячеслав Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

Старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Отдела поисковых и прикладных исследований, Лаборатории исследований и испытаний новых материалов в катализе, кандидат химический наук по специальности 02.00.15 – катализ,
Сукнёв Алексей Петрович



8 июня 2016 г.

Контактный адрес: пр. Ак. Лаврентьева 5, г. Новосибирск, 630090, Россия
т. (383)3308679, E-mail: suknev@catalysis.ru

Подпись Сукнёва Алексея Петровича заверяю,
Ученый секретарь Института катализа
им. Г.К. Борескова, д.х.н.



Козлов Д.В.