

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу Рыбина Вячеслава Андреевича «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**

Диссертационная работа Рыбина Вячеслава Андреевича посвящена изучению щелочестойкости базальтового волокна и разработке способов ее повышения. Базальтовое волокно по ряду характеристик превосходит другие типы волокон, используемых в производстве композиционных конструкционных материалов, что обуславливает широкий практический интерес к применению данного материала. Однако деградация базальтового волокна в сильнощелочной среде является одной из основных проблем, ограничивающих его применение. Следует отметить, что химический состав базальтового волокна, в котором присутствует ряд элементов, образующих нерастворимые или малорастворимые в щелочной среде соединения, аморфная структура, а также сложная геометрическая форма значительно ограничивают возможные методы его исследования, усложняя изучение процессов деградации волокна в щелочной среде, а также затрудняют разработку методов предотвращения его деградации.

Целью и задачами диссертационной работы являлось исследование влияния покрытий из диоксида титана и диоксида циркония на механизм деградации базальтового волокна в разных щелочных средах, что включало в себя разработку методики нанесения защитных покрытий из  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  на базальтовом волокне золь-гель методом; разработку методики щелочного травления базальтового волокна с нанесенными покрытиями из  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  в растворах  $NaOH$  и  $Ca(OH)_2$ ; проведение комплексного физико-химического исследования исходного базальтового волокна и волокна с нанесенными покрытиями до щелочной обработки и после травления; определение сходства и различия в поведении волокон в двух щелочных средах и установление влияния нанесенных оксидных покрытий на это поведение. Значимость поставленных в работе задач для решения фундаментальных проблем химии твердого тела и практических проблем современного материаловедения очевидна, поэтому **актуальность** диссертационной работы Рыбина Вячеслава Андреевича не вызывает сомнения.

Актуальность и практическая значимость проблематики работы подтверждается поддержкой этой работы целым рядом грантов, в том числе, грантом У.М.Н.И.К. № 3730ГУ1/2014 «Разработка защитных покрытий для повышения долговечности базальтового волокна, предназначенного для армирования бетона» 2014-2015 г.

**Оценка научной новизны.** Среди основных результатов, составляющих научную новизну работы, можно выделить следующие:

Была разработана методика нанесения защитных  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  покрытий на базальтовое волокно золь-гель методом из водных и водно-спиртовых золь, и определены условия нанесения покрытий, обеспечивающие повышение щелочной стойкости базальтовых волокон. Разработаны методики щелочного травления базальтового волокна с нанесенными покрытиями из  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  в водных растворах NaOH и  $Ca(OH)_2$ . Были получены данные по морфологии поверхности, элементному составу и разрывной прочности базальтового волокна в зависимости от типа нанесенного покрытия, щелочной среды и длительности обработки. Предложен алгоритм 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  $TiO_2$ .

Наиболее **значимые в практическом плане результаты**, полученные в данной работе, включают разработку технологических процессов при получении щелочестойких покрытий из  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  на базальтовом волокне, реализация которых возможна при оптимальной концентрации золь, определенном количестве слоев и выборе температуры и газовой среды термообработки, при которых покрытия обладают хорошей адгезией к волокну и равномерно распределены по его поверхности. Важным **результатом** является возможность адаптации предложенной методики под требуемые условия получения базальтового волокна различных составов или стеклянных волокон.

**Степень обоснованности выбора методов исследования и достоверность полученных данных.** В данной диссертационной работе основным методом исследования являлась сканирующая электронная микроскопия, сопряженная с элементным микроанализом. Такой выбор был обусловлен тем, что многие

количественные методы анализа, применимые к массивным (плоским) аморфным объектам, при переходе к стеклянным волокнам с малым диаметром становятся практически не пригодными из-за значительно возрастающих погрешностей измерений. Кроме того, следует отметить методичность и скрупулезность Рыбина В.А., заключающуюся в сборе значительного количества экспериментальных данных для определения происходящих с волокном изменений под воздействием щелочной среды, так как в некоторых случаях для определения происходящих с волокном изменений требовалось найти сходство и различие для сотен СЭМ снимков, провести обобщение элементного состава для десятков точек, провести серию сотни разрывных испытаний для каждого образца волокон.

Для исследования состава, строения и морфологии поверхности полученных пленок вполне обоснованно был использован целый набор методов, который помимо сканирующей электронной микроскопией в сочетании с энерго-дисперсионной спектроскопией, включал ИК-спектроскопию, рентгенофазовый анализ, мессбауэровскую спектроскопию, а также механические испытания разрывной прочности базальтового волокна с нанесенными покрытиями до и после проведения травления. **Достоверность** результатов была обеспечена обоснованным выбором методов аттестации исследуемых покрытий, использованием комплекса современных экспериментальных методов исследования физико-химических и функциональных свойств исследуемых объектов, а также согласованностью полученных результатов с литературными данными.

**Степень обоснованности научных положений и выводов** обеспечиваются грамотной постановкой задач работы, применением комплекса современных методов исследования, результаты которых достаточны по объему, взаимно дополняют друг друга и хорошо согласуются между собой. Следует особо отметить, что в данной работе Рыбин В.А. опирался на значительный массив собранных экспериментальных данных, что очень важно в случае исследования таких сложных объектов с неупорядоченной структурой как базальтовые волокна.

**Оценка содержания диссертации, ее завершенности, подтверждение публикаций автора.** Диссертация В.А. Рыбина производит хорошее впечатление, она

написана на актуальную тему хорошим научным языком, практически не содержит орфографических ошибок и опечаток.

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 рассмотрены методы получения, состав, структура и свойства базальтового волокна, включая характер его поведения в щелочной среде, подвергнуты разбору описанные в литературе подходы, используемые для предотвращения деградации волокна в щелочной среде, аргументирован выбор способа повышения щелочной стойкости волокна с помощью нанесения защитных покрытий и материала покрытий. 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 этой главе подробно описаны процедуры нанесения покрытий золь-гель методом, приводятся методики щелочного травления базальтового волокна в растворах NaOH и Ca(OH)<sub>2</sub>. В этой же главе даны характеристики приборов и условия исследования морфологии поверхности, химического и фазового состава нанесенных на базальтовое волокно покрытий методами СЭМ/ЭДС, РФА, ИК-спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии. Подробно описана методика проведения механических испытаний разрывной прочности базальтового волокна.

В *третьей главе* представлено описание результатов исследования базальтового волокна после нанесения покрытий из диоксида титана и диоксида циркония до проведения щелочного травления. В первом разделе главы приведены результаты исследований изменения свойств базальтового волокна, происходящие при его термической обработке, включая изменение морфологии поверхности, фазового и катионного состава. Во втором и третьем разделах приведены результаты исследования базальтового волокна с нанесенными покрытиями из диоксида циркония и диоксида титана, соответственно. Установлена взаимосвязь между составом золь, из которых наносились покрытия, и количеством слоев с морфологией покрытий и фазовым составом. В последнем разделе рассматривается покрытия смешанного состава из диоксида циркония и титана.

В *четвертой главе* исследуется коррозия исходного и модифицированного базальтового волокна в растворах NaOH и Ca(OH)<sub>2</sub>. Это наиболее значимая и объемная часть диссертационной работы. Она состоит из шести подразделов. В первом разделе анализируются потери массы немодифицированного базальтового волокна и волокна с покрытием в щелочных растворах. Показано, что нанесенное покрытие замедляет растворение базальтового волокна в растворе гидроксида натрия, но только в течение первой и второй недели травления, в дальнейшем защитные свойства покрытия снижаются, что хорошо согласуется с данными, приведенными в следующих разделах. Во втором разделе описывается изменение морфологии, элементного и фазового состава немодифицированного базальтового волокна. Данные элементного и рентгенофазового анализов вкупе с ИК-спектроскопией позволяют достаточно хорошо идентифицировать морфологические изменения на поверхности базальтового волокна, наблюдаемые с увеличением длительности выдержки волокна в щелочных растворах гидроксида натрия и гидроксида кальция. В третьем и четвертом разделах приведены результаты травления базальтовых волокон с покрытиями из диоксида титана и диоксида циркония в растворах NaOH и Ca(OH)<sub>2</sub>, соответственно. Установлены различия между травлением волокон без покрытия и с покрытиями различных типов. Показано, что нанесение защитного ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> покрытия замедляет процесс травления базальтового волокна в растворе гидроксида натрия и в растворе гидроксида кальция. Установлено, что в определенном диапазоне концентраций зольей нанесенные из них покрытия обладают более высокими защитными свойствами. Обнаружено, что покрытие из ZrO<sub>2</sub> обеспечивает лучшую устойчивость к щелочи, чем из TiO<sub>2</sub>. В пятом разделе рассмотрены изменения разрывной прочности волокон до и после травления. В шестом разделе подведены итоги всей четвертой главы и приведена схема, иллюстрирующая процесс травления базальтового волокна с покрытием в NaOH и Ca(OH)<sub>2</sub>.

В *пятой главе* приведены результаты экспериментов по армированию бетонов немодифицированным базальтовым волокном и волокном с нанесенными покрытиями из диоксида циркония и диоксида титана, анализируются изменения, происходящие с волокном в сильнощелочной среде композиционной матрицы.

Диссертационная работа заканчивается **Выводами**, за которым следует **Список литературы** из 112 наименований.

Диссертация В.А. Рыбина является законченным цельным исследованием. Автореферат и выводы соответствуют содержанию диссертации. Основное содержание диссертации отражено в публикациях – в 4-х статьях в реферируемых журналах, входящих в перечень ВАК и базу данных Web of Science и в достаточном количестве опубликованных тезисов.

В то же время, по материалу диссертационной работы возникли некоторые **вопросы и замечания**, перечень которых приведен ниже.

1. Несмотря на то, что диссертант тщательно описывает все процедуры синтеза золь для нанесения покрытий и режимы их термообработки, остается не ясным, почему в качестве газовой среды для термообработки выбран именно аргон, а не азот, который дешевле и не использовался вакуум.
2. Утверждение «о более слабой связи между первым и вторым слоем покрытия» (стр. 80) при формировании 2-х-слойного покрытия представляется не совсем верным. Скорее всего, для многослойных покрытий на волокне уже следует учитывать соответствие коэффициентов термического расширения покрытия и подложки.
3. Схема, иллюстрирующая процесс травления базальтового волокна в NaOH и  $\text{Ca(OH)}_2$ , – очень красочная, красивая, но малопонятная, требует дополнительных пояснений.
4. Использование базальтовых волокон с модифицированной поверхностью, обладающих большей химической стойкостью для армирования бетона представляется чрезвычайно перспективным. Однако встает вопрос об экономической целесообразности такой технологии.
5. Из текста диссертации не совсем понятны результаты о влиянии модификации поверхности волокон на прочностные характеристики бетона. Кроме того, представляло бы интерес оценить влияние базальтовых волокон на скорость твердения бетона.

Хочется подчеркнуть, что указанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации.

На основании вышесказанного считаю, что диссертационная работа Рыбина В.А. представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной научно-квалификационной работой, соответствует

требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в пунктах 2, 8, 10, а ее автор, Вячеслав Андреевич Рыбин, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.



Заведующая лабораторией неорганического синтеза  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
Российской академии наук (ИХС РАН),  
доктор химических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, профессор Ольга Алексеевна Шилова  
адрес ИХС РАН: наб. Макарова, д. 2, 199034, Санкт-Петербург, Россия  
тел.: +7 (812) 325 21 13 (сл.); +7 921 342 41 71 (моб.), e-mail: [olgashilova@bk.ru](mailto:olgashilova@bk.ru)

30 мая 2016 г.

Подпись руки О.А. Шиловой удостоверяю  
Зам. директора по научной работе ИХС РАН

д.т.н. И.Ю. Кручинина

