

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор

Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
Новосибирского государственного
архитектурно-строительного университета
(Сибстрин)

Д.т.н., профессор

Сколубович Ю.Л.

« 24 » мая 2016 г.



Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования Новосибирского государственного
архитектурно-строительного университета (Сибстрин)
на диссертацию **Рыбина Вячеслава Андреевича**

«Физико-химическое исследование базальтового волокна с защитными щелочестойкими покрытиями», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Одним из наиболее значимых конструкционных материалов современного градостроительства и сложных промышленных сооружений, призванных работать в экстремальных условиях, является бетон, армированный волокном, так называемый фибробетон. Для армирования бетона применяются несколько типов волокон, среди которых – базальтовое – имеет ряд компетентных преимуществ. Несмотря на высокую химическую стойкость, базальтовое волокно деградирует в сильнощелочной среде некоторых конструкционных материалов. Многокомпонентный состав базальтового волокна, присутствие в составе волокна элементов, образующих нерастворимые или малорастворимые в щелочной среде соединения, аморфная структура, сложная геометрическая форма - все это не только усложняет исследование механизма деградации

волокна в щелочной среде, но и затрудняет разработку методов предотвращения его деградации.

Актуальность диссертационной работы В.А. Рыбина не вызывает сомнения и обусловлена важными фундаментальными и прикладными аспектами: недостаточной изученностью механизма травления базальтового волокна, необходимостью разработки методов его защиты от воздействия щелочной среды, комплексного исследования функциональных свойств полученных материалов, а также необходимостью создания новых конструкционных материалов, удовлетворяющим потребностям современного общества.

Целью диссертационной работы В.А. Рыбина стало исследование влияния оксидных покрытий на механизм деградации базальтового волокна в разных щелочных средах. Для достижения цели автором были поставлен ряд конкретных **задач**, включающих разработку методики нанесения защитных покрытий на базальтовое волокно и методики щелочного травления базальтового волокна, комплексное физико-химическое исследование волокон, выявление закономерностей травления базальтового волокна в разных щелочных средах, в том числе, в среде цементной матрицы. Цель и задачи, сформулированные автором, в полной мере отражают наиболее проблемные места той области современной химии твердого тела и материаловедения, которые связаны с исследованием механизмов деградации веществ и материалов, процессами, происходящими на границе твердого тела, а также синтезом и характеристикой новых материалов.

В работе получен ряд **новых научных результатов**. К их числу можно отнести следующие результаты:

1. В растворе NaOH базальтовое волокно разрушается с большей скоростью, чем в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При действии раствора NaOH на поверхности волокна образуются многочисленные сферические кристаллы кальцита вследствие растворения алюмосиликатного каркаса базальтовых волокон. В растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуются крупные ограненные кристаллы кальцита на поверхности базальтовых волокон.
2. Наличие на поверхности базальтовых волокон оксидов TiO_2 или ZrO_2 приводит к уменьшению деградации волокон в щелочной среде. Плотные щелочестойкие покрытия препятствуют массообмену между волокном и щелочным раствором. Покрытие ZrO_2 обеспечивает более высокую способность противостоять щелочному воздействию, чем

TiO₂. Однослойные ZrO₂ покрытия, полученные из золь с концентрацией 0,4-0,6 М обеспечивают наиболее высокую защиту базальтовых волокон от щелочной коррозии.

3. Наличие покрытия из диоксида титана значительно снижает коррозию базальтового волокна в бетоне. Базальтовые волокна с покрытием из диоксида циркония практически не подвержены коррозии.

Полученные в работе научные результаты имеют практическое значение. К наиболее **значимым в практическом плане результатам** можно отнести, во-первых, методику нанесения покрытий из TiO₂ и ZrO₂ золь-гель методом на базальтовое волокно, которую можно адаптировать к существующим технологическим схемам получения базальтового волокна различных составов или стеклянных волокон. Другим важным практическим результатом является то, что 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 TiO₂ и ZrO₂ может быть основой текстильных материалов и изделий, эксплуатирующихся в условиях высоких значений pH.

Общая характеристика работы. Диссертация В.А. Рыбина состоит из Введения, пяти глав, выводов и списка литературы, включающего 112 наименований. Диссертация представлена на 143 страницах, содержит 63 рисунка, 9 таблиц. Структура диссертации соответствует требованиям, установленным ВАК РФ.

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

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный методам получения базальтового волокна, дана характеристика базальтового волокна с точки зрения его состава, структуры и свойств, а также его поведения 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.

Вторая глава описывает используемые при выполнении данной работы реагенты и материалы, а также аналитические методы, привлеченные для изучения и аттестации образцов. Именно в данной главе приведены экспериментальные **практически значимые методики**, которые были разработаны автором и вынесены на защиту. Это, во-первых, методика нанесения защитных ZrO₂ и TiO₂ покрытий на базальтовое волокно с помощью

золь-гель метода, обеспечивающая получение равномерных покрытий, обладающих хорошей адгезией к волокну, и, во-вторых, методика щелочного травления базальтового волокна, минимизирующая влияние углекислого газа из атмосферы.

В третьей главе обсуждаются результаты комплексного исследования базальтового волокна после термической обработки и после нанесения покрытий из диоксида титана и диоксида циркония. Совокупность различных методов, включая СЭМ, ЭДС, РФА, ИК спектроскопию, мёссбауэровскую спектроскопию, позволила провести всестороннюю аттестацию модифицированных волокон с точки зрения морфологии, элементного и фазового состава, а также механической прочности. На основе анализа полученных данных были выявлены условия нанесения оксидных покрытий (температура, среда, концентрация золь, число слоев), обеспечивающие получение равномерных, с хорошей адгезией к волокну покрытий, имеющих незначительное число макродефектов на поверхности.

Экспериментальные результаты по изучению коррозионной стойкости базальтового волокна с оксидными покрытиями приведены **в четвертой главе**. Для сравнения рассмотрено поведение базальтового волокна без покрытия в этих же щелочных средах. На основе данных по морфологии, фазовому и элементному составу, текстуре базальтовых волокон с ZrO_2 и TiO_2 покрытиями, нанесенных в различных условиях, предложена схема травления базальтового волокна в растворах $NaOH$ и $Ca(OH)_2$. Показано, что при травлении базальтового волокна в растворе гидроксида натрия происходят растворение алюмосиликатного каркаса и формирование слоя гексагональных пластинок $Fe_6(OH)_{12}(CO_3)$. Признаки травления волокна в растворе гидроксида кальция проявляются значительно позже, чем в растворе гидроксида натрия. Присутствие следовых количеств CO_2 в обоих щелочных растворах приводит к образованию частиц карбоната кальция на поверхности волокна, который в растворе $Ca(OH)_2$ формируется в виде ограненных частиц и/или друз, а в растворе $NaOH$ – в виде сфер. Нанесение 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 .

Пятая глава посвящена исследованию влияния нанесенных покрытий из диоксида циркония и диоксида титана на изменения, происходящие с волокном в сильнощелочной среде композиционной матрицы. В качестве модельной матрицы в данной работе использовалась матрица из портландцемента. Исследование поверхностей

разрушения образцов бетонов, армированных базальтовым волокном с покрытиями и без, показало, что базальтовое волокно без покрытия в бетоне подвергается сильной коррозии. Предварительная поверхностная модификация базальтовых волокон путем нанесения оксидных покрытий повышает устойчивость волокон в щелочной среде бетонной матрицы. В ряду «волокно без покрытия - волокно с покрытием из диоксида титана – волокно с покрытием из диоксида циркония» незащищенное волокно подвергается наибольшей коррозии в среде бетонной матрицы.

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов диссертации не вызывает сомнений и подтверждается большим объемом корректно выполненных экспериментов по нанесению покрытий на базальтовое волокно и длительному щелочному травлению волокон; взаимной согласованностью экспериментальных данных, грамотным использованием современных аналитических методов исследования. Полученные экспериментальные данные обработаны с использованием соответствующего программного обеспечения.

Результаты работы прошли хорошую апробацию и были представлены на 12 международных и российских конференциях. По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе, 4 статьи в отечественных и зарубежных журналах, включенных в базу данных WoS, Scopus и РИНЦ.

В целом, диссертационная работа ясно изложена, написана хорошим научным языком, хорошо оформлена.

Вместе с тем, по работе можно выразить **ряд замечаний**.

1. На наш взгляд, недостаточно рассмотрены физико-химические причины ухудшения свойств покрытий после их термообработки.
2. Целесообразно было бы проанализировать свойства бетона, содержащего волокна с предложенными защитными покрытиями, в том числе, при изменении их количества в бетоне, например, прочность, морозостойкость, долговечность бетона.
3. Для практического использования предложенных решений уместно было бы проанализировать технологические схемы их реализации.
4. Результаты опробования предложенных разработок следовало бы отметить в соответствующих актах, указав их в приложениях.

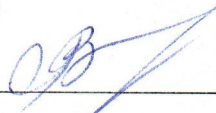
Указанные замечания не меняют общей высокой оценки работы и могут рассматриваться как рекомендации.

В целом, рассматриваемая диссертация представляет собой законченное научное исследование, имеющее несомненное научное и практическое значение. Диссертация В.А. Рыбина является научно-квалификационной работой, в которой сформулирована и решена задача, состоящая в изучении влияния оксидных покрытий на механизм деградации базальтового волокна в разных щелочных средах, что имеет важное значение для развития химии твердого тела. По своему уровню, актуальности, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертационная работа 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.

Отзыв ведущей организации рассмотрен и одобрен на научном семинаре кафедры строительных материалов, стандартизации и сертификации ФГБОУ ВО «НГАСУ (Сибстрин)», протокол № 10 от 4 мая 2016 г.

Зав. кафедрой «Строительные материалы, стандартизация и сертификация»
ФГБОУ ВО «НГАСУ (Сибстрин)»,

доктор технических наук, (05.23.05 – Строительные материалы и технологии),
профессор


Ильина Лилия Владимировна

e-mail: nsklika@mail.ru

Тел. +7 (383)-266-81-89

Профессор ФГБОУ ВО «НГАСУ (Сибстрин)», доктор технических наук (05.17.11 –
Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов),
Заслуженный деятель науки и техники РФ

Бердов

Бердов Геннадий Ильич

e-mail: Berdov@mail.ru

Тел. 8-913-769-13-59

Профессор кафедры «Строительные материалы, стандартизация и сертификация»
ФГБОУ ВО «НГАСУ (Сибстрин)», доктор технических наук (05.17.11 –
Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов)

Зыря

Зырянова Валентина Николаевна

e-mail: vnzyr@mail.ru

тел. +7(383) 266-42-94



Подписи Ильиной Л.В., Бердова Г.И. и Зыряновой В.Н. подтверждаю.

630008, Новосибирск, ул. Ленинградская, 113

Тел. 8(383)266-41-25

E-mail: ngasu-nr@sibstrin.ru