

## **ВІДЗИВ**

офіційного опонента на дисертацію **Дідук Ірини Іванівни**

**«Вплив модифікування оксидами титану, цирконію та бору розплавів гірських порід на їх технологічні характеристики та властивості отриманих волокон»,**

поданої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

за спеціальністю 05.02.01 – «Матеріалознавство»

(13 Механічна інженерія)

### **Актуальність теми дисертації**

**Актуальність** даної роботи обумовлена інтенсивним розвитком в останні десятиріччя різних класів композиційних матеріалів, однією із складових значної частини яких є високоміцні волокна. В той же час, перевагою базальтових волокон є вдале поєднання їх високих експлуатаційних характеристик (температуростійкість, механічна міцність, модуль пружності, низька теплопровідність, високі вібростійкість, зносостійкість, стійкість до агресивних середовищ) із доступністю і низькою вартістю сировини. З цієї точки зору звертає на себе увагу також практично необмежений запас сировини, що дозволяє знайти ефективну заміну традиційним дорогим натуральним і синтетичним волокнам у загальному обсязі виробів технічного призначення. Вкрай важливим є також питання підвищення хімічної стійкості волокон до дії агресивних середовищ та поглинання нейтронного випромінювання.

Дисертація присвячена рішення актуальної науково-технічної задачі з виявлення впливу добавок оксидів титану, цирконію та бору на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокноутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон, що надалі дозволить науково-обґрунтовано створювати нові композиційні матеріали зі заздалегідь заданими фізико-механічними та фізико-хімічними характеристиками і структурою.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами**

Дисертація є узагальненням наукових результатів, отриманих за участю автора при виконанні науково-дослідних тем в рамках відомчого замовлення Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. відповідає основним

науковим тематикам Інституту проблем матеріалознавства, де авторка дисертаційної роботи була виконавцем або відповідальним виконавцем теми.

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, достовірність отриманих результатів**

Висунуті у дисертаційній роботі наукові положення та отримані висновки і рекомендації є достатньо обґрунтованими внаслідок того, що основні результати теоретичної частини роботи засновані на застосуванні добре відомих та розповсюджених методів вивчення властивостей силікатних розплавів, стекел, та волокон. Достовірність результатів роботи забезпечена коректністю постановки задач і застосуванням сучасного експериментального обладнання та стандартних методів випробувань. Вона підтверджується також зіставленням отриманих результатів з відомими аналітичними й експериментальними даними. Достовірність основних положень підтверджена прикладами промислового використання.

### **Наукова новизна отриманих результатів**

У дисертаційній роботі одержано ряд нових теоретичних та експериментальних результатів. До найбільш вагомих наукових положень, отриманих в результаті виконання роботи, на мій погляд, відносяться наступні:

1. Дістали подальшого розвитку уявлення про закономірності впливу мінералогічного та хімічного складу гірських порід на фізико-хімічні характеристики розплавів (густина, поверхневий натяг, в'язкість, температура верхньої межі кристалізації, крайовий кут змочування) та властивості й структурні особливості будови базальтових волокон.

2. Вперше проведено дослідження по вивченню впливу добавок оксидів  $TiO_2$ ;  $ZrO_2$ ;  $V_2O_5$  на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокноутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон. Показано, що введення  $V_2O_5$  в розплав зменшує в'язкість розплаву та розширяє температурний інтервал волокноутворення, тоді як введення в склад базальтового розплаву оксидів титану або цирконію та збільшення їх вмісту в розплаві призводить до підвищення температури верхньої межі кристалізації розплаву, та, як наслідок, звуження температурного інтервалу волокноутворення. Волокна модифіковані

оксидами  $TiO_2$  та  $ZrO_2$  мають високі показники хімічної стійкості в агресивних середовищах у порівнянні з немодифікованими волокнами, отриманими з розплавів аналогічних компонентних груп.

3. За результатами дослідження залежності крайового кута змочування платино-родієвої пластини силікатними розплавами вперше встановлено принципову відмінність характеру залежності кута змочування від температури для різних компонентних груп гірських порід. Показано, що розплави алюмосилікатних нейтральних стекел, у складі яких відсутні сполуки заліза, характеризуються практично стабільним високим значенням крайового кута змочування (на рівні  $35\div 40^\circ$ ) в температурному діапазоні існування рідкої фази. На відміну від розплавів алюмосилікатних стекел, кут змочування для силікатних стекел із гірських порід базальтової групи, що характеризуються наявністю у своєму складі до 15 % (мас.) оксидних сполук заліза, характеризується вже суттєвою залежністю від температури і зменшується в 5–6 раз при збільшенні температури від  $1200^\circ C$  до  $1350^\circ C$ .

4. Вперше встановлено, що введення в склад розплавів гірських порід до 5–10 % (мас.) оксидів титану або цирконію збільшує кут змочування відповідних розплавів у порівнянні з аналогічними складами базальтових розплавів без оксидів титану та цирконію на всьому температурному діапазоні досліджень.

5. Вперше показано ефективність використання добавок базальтової фібри, отриманої з розплаву гірських порід модифікованого оксидом бору, для підвищення захисних властивостей бетону від нейтронного випромінювання. Встановлено, що введення  $20\text{--}30\text{ кг/м}^3$  базальто-борної фібри в склад бетону зменшує потік нейтронів від 15 % до 3-х раз (в залежності від загального вмісту фібри та товщини бетону).

### **Практичне значення отриманих результатів**

Практичне значення отриманих результатів полягає у наступному:

1. Результати досліджень по введенню добавок оксидів  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  та  $B_2O_3$  – наукове підґрунтя для розробки нових видів волокон та композитів у вигляді тонких, супертонких та неперервних волокон різного складу для експлуатації в умовах впливу зовнішніх факторів (температурного, лужного та кислого середовища, нейтронного випромінювання). Результати роботи мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Вони будуть використані як довідковий матеріал для матеріалознавців,

спеціалістів у галузі базальтових технологій і забезпечать розробку новітніх композиційних матеріалів для різних галузей промисловості.

2. На основі проведених в роботі досліджень розроблено і отримано волокна з гірських порід модифіковані  $V_2O_3$ . Встановлено, що зі зменшенням товщини бетонного захисного шару до 100 мм необхідний рівень захисту від випромінювання забезпечується при використанні базальтової фібри, як наповнювача бетону, модифікованої 12 % (мас.)  $V_2O_3$ , тоді як в разі захисних шарів товщиною 500 мм достатній рівень захисту реалізується із застосуванням волокна, модифікованого 6 % (мас.)  $V_2O_3$ .

3. Матеріали дисертації підтверджено актом впровадження на ТОВ ВКП «Чернівецький завод теплоізоляційних матеріалів» від 21 грудня 2018 р., де вперше отримані дослідні зразки неперервних волокон із гірських порід типу базальтів, модифіковані  $V_2O_3$  (від 3 до 12 % (мас.)) та патентами України на винахід та корисну модель.

#### **Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.**

Результати досліджень по дисертації опубліковані в 33-х наукових працях, з яких 16 статей у наукових фахових виданнях (1 у науковому виданні інших держав, що входить до Європейського Союзу), 1 у вітчизнянному виданні, яке входить до наукометричної бази даних Web of Science, 14 у вітчизнянних виданнях, які входять до переліку наукових фахових видань МОН України), 6 публікацій за матеріалами доповідей на науково-технічних конференціях та отримано 11 патентів України на корисну модель.

#### **Оцінка змісту дисертації, її завершеність в цілому.**

Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел і 3 додатків. Загальний обсяг роботи складає 286 сторінок машинописного тексту. Обсяг основної частини дисертації становить 175 сторінок. Робота містить 102 рисунки (37 рисунків на окремих сторінках) і 52 таблиці (26 таблиць на окремих сторінках) та 302 бібліографічних найменувань. Автореферат дисертації містить 30 сторінок тексту, в тому числі список із 33 робіт, опублікованих за темою дисертації. Об'єм та структура дисертаційної

роботи відповідає вимогам, що пред'являються МОН України до кваліфікаційних робіт на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство.

У **вступі** належним чином обгрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об'єкт, предмет та методи досліджень, відображено наукову новизну і практичну цінність роботи, наведено відомості щодо апробації роботи та публікації за темою дисертації. із зазначенням особистого внеску здобувача.

**Перший** розділ присвячено ґрунтовному аналізу літературних даних щодо сучасного стану матеріалознавства в області розвитку базальтоволокнистих матеріалів роботам, присвяченим питанням виробництва і вивчення структури і властивостей базальтових волокон. Розглянуто вплив складу та технологічних параметрів виробництва волокна на його структуру, фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики. Особливу увагу приділено стеклам та волокнам, які мають покращені характеристики за рахунок введення модифікуючих добавок.

Показано перспективність розробки волокон із заданими параметрами, а саме більш стійких в агресивних середовищах, а також для захисту від  $\gamma$ - випромінювання, що дає можливість їх застосування в широкому діапазоні композиційних матеріалів.

У **другому розділі** представлено методики досліджень, описано експериментальне устаткування, подано характеристики вихідних матеріалів та способи отримання модифікованих розплавів, стекол та волокон.

У **третьому розділі** визначено особливості та закономірності впливу мінералогічного та хімічного складу гірських порід основного складу (відповідно базальтів та близьких до нього порід: андезитів, діабазів) і штучних силікатних систем на технологічні параметри отримання та властивості розплавів (густина, поверхневий натяг, в'язкість, гомогенність, кристалізаційна та змочуюча здатність, здатність до волокноутворення) та волокон.

У **четвертому** розділ роботи визначено вплив добавок оксидів  $TiO_2$  та  $ZrO_2$  на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокноутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон.

Введення добавок оксиду титану призводить до збільшення температури верхньої межі кристалізації розплавів; швидкості утворення кристалів та їх агрегатів,

незначного зменшення абсолютних значень в'язкості та, як наслідок, звуження температурного інтервалу волокноутворення. Збільшення показників хімічної стійкості стекол та волокон завдяки вмісту  $TiO_2$  зумовлює можливість розширення бази застосування волокон в композиційних матеріалах різного призначення.

Введення оксиду цирконію в розплави гірських порід при високих температурах (1450-1500) °C збільшують їх в'язкість та здатність до кристалізації. При збільшенні вмісту  $ZrO_2$ , температурний інтервал виробки волокон зменшується, при цьому температура нижньої межі отримання волокон збільшується з 1350 °C до 1490 °C.

Введення в склад розплавів гірських порід до 5–10 % оксидів титану або цирконію збільшує кут змочування відповідних розплавів у порівнянні з аналогічними складами базальтових розплавів без оксидів титану та цирконію на всьому температурному діапазоні досліджень.

Результати досліджень перебування волокон із розплавів гірських порід модифікованих оксидом цирконію в агресивних середовищах (2N NaOH, 2N HCl, 0,5N NaOH,  $H_2O$ ) вказують на високу хімічну стійкість волокон, структура волокон майже не змінилася.

Синтезовано тонкі плівки оксидів цирконію (оксихлориду цирконію  $ZrOCl_2$ ) на поверхні волокон із гірських порід методами золь-гель технології та контактного евтектичного плавлення речовин із плівкоутворюючих розчинів (ПУР). Визначено, що концентрація  $ZrO_2$  на поверхні зразка на глибині 0,5 мкм набагато вища ніж на глибині 5 мкм при всіх температурах обробки волокон з покриттями.

У п'ятому розділі роботи представлено результати дослідження впливу добавок оксиду  $B_2O_3$  на фізико-хімічні характеристики розплавів, процеси волокноутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон із гірських порід. За результатами досліджень розплавів і волокон з андезито-базальту, модифікованого оксидом бору визначено, що порівняно з вихідним розплавом андезито-базальту, при збільшенні вмісту  $B_2O_3$  від 6 до 12 % (мас.) абсолютні значення в'язкості розплавів знижуються більш ніж в два рази та розширюється температурний інтервал вироблення модифікованих волокон. Визначення складу базальтових неперервних волокон з андезито-базальту і модифікованих  $B_2O_3$ , показало, що  $B_2O_3$  гомогенно розподіляється в модифікованому волокні, а його кількість практично відповідає

розрахованій - 5,9 % (мас.) при введенні 6 % (мас.)  $B_2O_3$  і 11,23 % (мас.) для Складу 2 (12 % (мас.)  $B_2O_3$ ). Встановлено збільшення лугостійкості модифікованих волокон (до 9 % при введенні 6 % (мас.)  $B_2O_3$  і до 2,4 % при введенні 12 % (мас.)  $B_2O_3$ ) та зниження їх кислотостійкості (до 13 та 25 % відповідно) у порівнянні з вихідним розплавом андезит-базальту.

В результаті дослідження захисних властивостей від нейтронного випромінювання композитного бетону з різною кількістю базальт-борної фібри показано, що потік нейтронів крізь 100 мм композитного бетону, що вміщує фібру з 12 % (мас.)  $B_2O_3$ , зменшується на 15 %, а при вмісті 6 % (мас.)  $B_2O_3$  – лише на 3 %. При збільшенні товщини бетону до 500 мм обидва типи фібри сприяють зменшенню потоку нейтронів в 2-3 рази. Для захисних споруд з великою товщиною бетонів рекомендовано фібру, що вміщує 6 % (мас.)  $B_2O_3$ , а для малої товщини бетонів - фібру з 12 % (мас.)  $B_2O_3$ .

В шостому розділі представлено розробку технологічних засад та обладнання для виготовлення волокон з гірських порід. Показано, що розроблені базальтові волокна модифіковані оксидом бору пройшли дослідно-виробничі випробування на промисловому підприємстві і впроваджені у виробництво.

В той же час необхідно відзначити деякі **недоліки** рецензованої роботи, а саме:

1. Метою рецензованої роботи було виявлення закономірностей впливу добавок оксидів титану, цирконію та бору зокрема на процеси волокноутворення з алюмосилікатних розплавів із гірських порід. Однак, на жаль, авторка роботи обмежилася хоча і значним за обсягом, але лише експериментальним дослідженням фізико-механічних (поверхневий натяг, в'язкість) та технологічних (температура плавлення, гомогенність, кристалізаційна та змочуюча здатність, в'язкість і поверхневий натяг розплавів, параметри філь'єри, лінійна швидкість витягування та діаметр волокна, тощо) параметрів. На мій погляд, робота значно виграла б за наявності в ній аналітичних або числових моделей, що описували б процеси волокноутворення з розплавів гірських порід.

2. В дисертаційній роботі наведено значний обсяг результатів дослідження матеріалів з використанням методів ІК-спектроскопії. Але, на жаль, переважна більшість коментарів відносно отриманих результатів обмежується головним чином констатуванням фактичних даних з частотних характеристик ІЧ-спектрів без

обґрунтованих спроб надати пояснення отриманих результатів на основі строгих фізико-хімічних підходів.

3. Однією з важливих характеристик базальтових волокон, які використовуються для виготовлення конструкційних композиційних матеріалів, є міцність волокна. На жаль, в роботі на мій погляд приділено недостатньо уваги дослідженню впливу модифікування розплавів на основні механічні характеристики отриманих з них волокон та порівняльним даним властивостей таких волокон, отриманих з розплавів різних компонентних груп.

4. Робота дещо перенасичена малоінформативними фотографіями мікро- та макроструктур (наприклад – рис. 4.14; 4.15; 4.18; 4.19; 4.40; тощо).

5. В роботі зустрічаються деякі термінологічні неточності та невдалі вислови та формулювання не кшталт «неоднорідність структури **по січенню**» (стр. 162); «температурний інтервал **виробки** волокон» (стр. 198), тощо. Крім того, назва підрозділу 3.3 дисертації «Дослідження впливу модифікаторів на процеси взаємодії твердого тіла із розплавами стекел» не повною мірою відображає зміст цієї частини роботи, яка присвячена дослідженню крайового кута змочування та поверхневого натягу при змочуванні конкретної платино-родієвої підложки силікатними розплавами різного складу, а не абстрактного «твердого тіла» загалом.

Приведені зауваження, втім, не впливають на загальну цілком позитивну оцінку наукових та практичних результатів дисертаційної роботи.

### **Загальний висновок по роботі**

На підставі вищенаведеного, безумовно можна стверджувати, що дисертаційна робота Дідук Ірини Іванівни є завершеним науковим дослідженням, в якому вирішена важлива науково-прикладна задача області матеріалознавства базальтоволокнистих матеріалів, яка полягає у виявленні впливу добавок оксидів титану, цирконію та бору на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокноутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон, що надалі дозволить науково-обґрунтовано створювати нові композиційні матеріали зі задалегідь заданими фізико-механічними та фізико-хімічними характеристиками і структурою.



Автореферат повною мірою відображає зміст та основні положення дисертаційної роботи, а робота загалом за своїм обсягом, актуальністю, науковим рівнем, новизною, а також достовірністю і практичною цінністю отриманих результатів повністю відповідає вимогам пунктів 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» (постанова Кабінету міністрів України від 24.07.2013, №567) та Вимогам до оформлення дисертації (Наказ МОН України від 03.02.2017, №40), а автор дисертації – Дідук Ірина Іванівна, заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство».

Офіційний опонент,  
завідувач кафедри транспортних технологій  
та механічної інженерії Херсонської державної  
морської академії МОН України,  
Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки,  
доктор технічних наук, професор



А.В. Букетов

