

ВІДГУК

офіційного опонента д-ра техн. наук, професора Сизоненко Ольги Миколаївни на дисертацію Дідук Ірини Іванівни «Вплив модифікування оксидами титану, цирконію та бору розплавів гірських порід на їх технологічні характеристики та властивості отриманих волокон» що подана до спеціалізованої вченої ради Д26.207.03 на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – «Матеріалознавство» Технічні науки (13 Механічна інженерія)».

Дисертаційна робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України і 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.

1. Актуальність теми та зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Інтенсивний розвиток виробництва волокон і матеріалів на їх основі в світі та в нашій країні зумовлює постановку важливих науково-технічних задач отримання їх з заданим комплексом властивостей і високими якісними показниками, оптимізацію процесів переробки та раціонального застосування. Але при цьому не завжди враховується можливість модифікування складу гірської породи іншими компонентами, котрі могли б значно поліпшити фізико-хімічні властивості волокон.

Актуальність даної роботи обумовлена поставленим науково-технічним завданням, а саме – 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.

Незважаючи на можливе збільшення вартості вихідної сировини з урахуванням коригуючих добавок, за рахунок збереження енергоресурсів, підвищення продуктивності та покращення якості, в подальшому, може бути зменшена собівартість одержаних волокон та матеріалів на їх основі.

Застосування нових волокон для виробництва матеріалів та композитів дозволить зменшити ризики, пов'язані з руйнуваннями стратегічних об'єктів та споруд (доріг, мостів, дамб, контейнерів, сховищ хімічних та радіоактивних відходів, фільтрувальних матеріалів та ін.)

Робота виконана у відповідності з планами науково-дослідних робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, а дисертант був в них виконавцем та відповідальним виконавцем.

2. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, достовірність отриманих результатів

Наукові положення і висновки сформульовані в дисертаційній роботі відзначаються достатньою новизною і обґрунтованістю. Достовірність основних положень і висновків не викликає сумнівів і підтверджується застосуванням стандартних та сучасних методів досліджень основних фізико-хімічних властивостей розплавів, стекел і волокон отриманих на основі гірських порід та успішним впровадженням отримання модифікованих волокон в промислових умовах.

3. Наукова новизна отриманих результатів

У процесі досягнення мети і вирішення завдань дослідження були отримані наступні наукові результати:

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. Показано, зокрема, що найбільш високим рівнем міцності (2000÷2240 МПа) відзначаються волокна, отримані з розплавів силікатних стекел із гірських порід базальтової групи з підвищеним вмістом у своєму складі (до 15 % (мас.)) оксидних сполук заліза та найменшим вмістом Al_2O_3 (13÷17 %).

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÷40 °) 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 °С до 1350 °С.

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 20–30 кг/м³ базальто-борної фібри в склад бетону зменшує потік нейтронів від 15 % до 3-х раз (в залежності від загального вмісту фібри та товщини бетону).

4. Практичне значення отриманих результатів

Практичне значення отриманих результатів полягає у наступному:

1. Результати досліджень по введенню добавок оксидів TiO_2 , ZrO_2 та V_2O_5 – 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_5 . 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_5 , тоді як в разі захисних шарів товщиною 500 мм достатній рівень захисту реалізується із застосуванням волокна, модифікованого 6 % (мас.) V_2O_5 .

3. Матеріали дисертації підтверджено актом впровадження на ТОВ ВКП «Черні-

вещкий завод теплоізоляційних матеріалів» від 21 грудня 2018 р., де вперше отримані дослідні зразки неперервних волокон із гірських порід типу базальтів, модифіковані B_2O_3 (від 3 до 12 % (мас.)) та патентами України на винахід та корисну модель.

5. Повнота викладу основних результатів дисертації у фахових виданнях

Результати досліджень по дисертації опубліковані в **33** наукових працях, з яких **16** статей у наукових фахових виданнях (**1** у науковому виданні інших держав, що входить до Європейського Союзу), **1** у вітчизняному виданні, яке входить до наукометричної бази даних Web of Science, **14** у вітчизняних 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.

6. Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому

У **вступі** обґрунтовано актуальність проблеми та показано зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами. Сформульовано мету та задачі, що вирішені, окреслено об'єкт, предмет та методи досліджень. Відображена наукова новизна, практична цінність, апробація та публікації отриманих результатів з зазначенням особистого внеску здобувача.

У **першому** розділі дано огляд сучасного стану і шляхи розвитку матеріалознавства в області розвитку базальтоволоконних матеріалів по теоретичним та експериментальним роботам, присвяченим питанням виробництва і вивчення структури і властивостей базальтових волокон. Розглянуто та узагальнено дані стосовно критеріїв придатності сировини із гірських порід, фізико-хімічні властивості алюмосилікатних розплавів з них, а також стекол та волокон, отриманих із таких розплавів.

Розглянуто вплив складу гірських порід та технологічних параметрів виробництва волокна на його структуру, фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики. Особливу увагу приділено 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 γ - випромінювання, що дає можливість їх застосування в широкому діапазоні композиційних матеріалів.

У **другому розділі** викладено методики досліджень, описано експериментальне устаткування та подано характеристики вихідних матеріалів.

Основними об'єктами досліджень обрано: гірські породи основного складу різних родовищ; розплави із гірських порід, де кінцева температура плавлення всіх мінералогічних складових не перевищує в однокомпонентному виді $1450\text{ }^\circ\text{C}$; розплави із гірських порід із штучним додаванням ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 ; скло із вищевказаних розплавів, отримане при різних температурах плавлення; алюмосилікатне, алюмоборосилікатне скло та волокна з них, а також основні склоутворюючі оксиди: SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 (для порівняння результатів); волокна на основі вищевказаних масивних стекол, отримані методами однофільєрного витягування та роздуванням.

У **третьому розділі** визначено особливості 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 і волокон.

На відміну від штучних силікатних систем для масового виробництва скляних волокон, сировина гірських порід залізовмісна та малолужна. Так як гірські породи – продукти твердіння природних силікатних систем з утворенням мінералів, одержання технологічного розплаву відбувається при температурах від початку розм'якшення ($1050\text{-}1070\text{ }^\circ\text{C}$) до інтенсивного процесу плавлення при температур приблизно $1450\text{-}1550\text{ }^\circ\text{C}$ в залежності від кількісного та якісного складу пороудоутворюючих мінералів.

Зсувна в'язкість розплавів гірських порід зумовлює інтервал формування волокон і величину дефектності їх поверхні, котра, в свою чергу, безпосередньо пов'язана з міцністю. Зсувна в'язкість розплавів гірських порід в температурному діапазоні ($1450\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$) для досліджених різних видів

розплавів гірських порід змінюється при температурі 1450 °С в межах від 18 дПа·с до 280 дПа·с і при 1300 °С, відповідно, від 51 до 1290 дПа·с.

Результати випробувань показали, що гірські породи представляють собою неоднорідні середовища зі значними коливаннями мінералогічного та хімічного складу. В гірських породах з досліджених родовищ виявлено 33 мікроелементи. В більшості випадків густина охолодженого скла більше густини розплаву і залежить від умов його формування (температура, швидкість охолодження). Досліджені характеристики в'язкості розплавів гірських порід в інтервалі температур 1450-1250 °С показали велику чутливість до зміни складу сировини. Вибірковий мікрозондовий аналіз вказує на відхилення в складі волокон, що зумовлюють появу поверхневих дефектів на волокнах та в подальшому впливають на їх фізико-механічні характеристики.

Четвертий розділ роботи присвячено дослідженню по вивченню впливу добавок оксидів TiO_2 та ZrO_2 на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокноутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон.

Встановлено, що для модифікованих стекол на основі базальтів і 5 % (мас.) TiO_2 характерна неоднорідна структура, в структурі наявні кристалічні включення. У той же час при додаванні TiO_2 в кількості 3,75; 2,5 % (мас.) спостерігається більш однорідна структура стекол. Введення добавок оксиду титану призводить до збільшення температури верхньої межі кристалізації $t_{вмк}$ 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) °С збільшують їх в'язкість та здатність до кристалізації. Особливо це помітно при добавках ZrO_2 до 10 % і більше в розплави андезито-базальту. При збільшенні вмісту ZrO_2 , температурний інтервал виробки волокон зменшується, при цьому температура нижньої межі отримання волокон збільшується з 1350 °С до 1490 °С.

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.

Дослідження поверхні волокон отриманих в лабораторних умовах показало, що вони мають негладку та неоднорідну поверхню, на відміну від волокон, отриманих при індукційній плавці. При лабораторній технології отримання волокон концентрація ZrO_2 на поверхні вища, ніж в об'ємі.

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. Отримані експериментальні дані показали, що умови термообробки при невисоких (500 °С) температурах – оптимальні для нанесення оксидних захисних покриттів на базальтові волокна, що запобігає або обмежує контакт волокна з агресивним середовищем матриці.

У **п'ятому** розділі роботи наведено результати дослідження впливу добавок оксиду V_2O_5 на фізико-хімічні характеристики алюмосилікатних розплавів із гірських порід, процеси волокноутворення, структуру та фізико-хімічні властивості волокон. 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 андезито-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 . Отримані результати по вивченню впливу добавок B_2O_3 буде використано при удосконаленні промислової технології та обладнання виробництва базальтових неперервних волокон.

В шостому розділі представлено розробку технологічних засад та обладнання для виготовлення волокон з гірських порід.

На думку автора проведені дослідження вказують на можливість розширення сировинної бази для отримання базальтових волокон з підвищеними характеристиками та на перспективність застосування вказаних волокон та композицій на їх основі в різних галузях господарства (будівельній, хімічній, нафтопереробній, суднобудівній, аграрній та ін.).

7. Зауваження по роботі

1. Відсутній розділ Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень та термінів (представлено лише скорочений список прийнятих скорочень), що ускладнює ознайомлення з роботою, в який багато цих елементів.

2. Автор стверджує, що результати роботи мають фундаментальне значення. Але в основних положеннях, що характеризують наукову новизну дисертаційної роботи не обґрунтовано фундаментальне значення, при тому, що у першому пункті сформульовано «Дістали подальшого розвитку уявлення про закономірності впливу мінералогічного та хімічного складу гірських порід на фізико-хімічні характеристики розплавів» А далі йдуть у п.2, 3, 4 та 5 результати досліджень.

3. Практичне значення отриманих результатів полягає у тому, що «Результати досліджень по введенню добавок оксидів TiO_2 , ZrO_2 та B_2O_3 – наукове підґрунтя для розробки нових видів волокон та композитів... Вони будуть використані як довідковий матеріал для матеріалознавців». А фактично впроваджено лише «Використання базальтових волокон з вмістом B_2O_3 ». А волокна з гірських порід модифіковані TiO_2 , ZrO_2 не було впроваджено.

4. У розділі 1 На підставі аналізу літературних даних не сформульована мета і основні завдання дослідження. Хоча в авторефераті написано, що це є.

5. Розділ 3 (с.115) Автор пише пояснення до рисунку 3.8 « Як видно з рисунку Si, Al та Fe в базальтових стеклах розподіляється нерівномірно, що говорить про неоднорідність їх будови.» Але з цього рисунка не видно цієї нерівномірності, а далі ніяких пояснень.

6. Розділ 3 (с. 125). Автор пише, що «З рисунка (3.10) видно, що із підвищенням температури крайовий кут змочування зменшується, особливо при температурах вище 1300 °C», але на рисунці не зазначено (схематично) як змінюється крайовий кут змочування зі зміною температури.

7. В висновках до розділу 3 вказано, що «п. 7 Введення в склад розплавів гірських порід (базальтів та андезиту-базальтів) (5–10) % ZrO_2 суттєво підвищує рівень величин кутів

змочування та поверхневого і адгезійного натягу на всьому температурному діапазоні досліджень у порівнянні з аналогічними складами базальтових розплавів без оксиду цирконію. Та п. 8 Введення в склад розплаву базальту 5 % TiO_2 також збільшує кут змочування при всіх температурах.» Але нема пояснення механізму цього впливу.

8. На Рисунку 4.25 – Морфологія покриттів з ZrO_2 на волокні а) на основі етилового спирту (зразок 5); б) на основі дистильованої води (зразок 6) – представлено два різних рис 4.25 а

9. На с.186 автор пише, що «Для визначення внутрішньо- та міжмолекулярної взаємодії, утворення різних хімічних зв'язків проведений ІЧ-спектроскопічний аналіз отриманих модифікованих волокон (рис.4.34).» Але пояснень до цього аналізу нема.

10. У розділі 5 не пояснено, чому обрано для модифікування базальтових волокон оксид бору B_2O_3 .

11. Навіщо у розділі 6 представляти описання патентів України на винахід та на корисні моделі, якщо впровадження мають дослідні зразки неперервних волокон із гірських порід типу базальтів, модифіковані B_2O_3 , а не способів виготовлення, пристроїв тощо.

12. Не уникнув автор технічного браку в тексті та нечітких формулювань. Мають місце друкарські помилки (с.26, с 29, 208 то що), на рис.2.11.

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

8. Загальний висновок по роботі

У роботі присутні всі складові частини завершеної дисертації. Автореферат та опубліковані здобувачем статті в фахових виданнях відображають основний зміст і результати дисертаційної роботи. Апробація роботи на наукових конференціях та семінарах є достатньою. Розроблені базальтові волокна модифіковані оксидом бору пройшли дослідно-виробничі випробування на промисловому підприємстві і впроваджені у виробництво.

Представлена на відзив дисертація, незважаючи на відмічені недоліки, є закінченою науково-дослідною роботою, що містить нові технічні рішення проблеми з розробки волокон з гірських порід із заданими фізико-хімічними властивостями за рахунок введення модифікуючих добавок оксидів титану, цирконію та бору.

За отриманими науковими результатами, стилю викладання та оформленню дисертаційна робота І.І.Дідук 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).

Вважаю, що здобувач Дідук Ірина Іванівна заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство».

Офіційний опонент,
головний науковий співробітник,
в.о. завідувача відділу імпульсної
обробки дисперсних систем
Інституту імпульсних процесів
і технологій НАН України,
доктор технічних наук, проф.

О.М. Сизоненко

Підпис доктора техн. наук, проф.
Сизоненко О.М. засвідчую.
Вчений секретар ІІІТ НАН України
кандидат технічних наук



А.В. Сінчук