

ВІДГУК
офіційного опонента на дисертаційну роботу
Зубка Юрія Євгеновича

«Оптимізація процесів виробництва та використання волокон, мікрофібри та мікросфер, отриманих методом перегрітих розплавів базальту»,
представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
зі спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство

Актуальність теми дисертаційного дослідження. На сьогодні існує чимало проблем, які пов'язані з використанням базальтових продуктів, оскільки розроблені технології формування виробів на їх основі є недосконалими. Насамперед виникають складнощі з технологічним процесом отримання розплавів з базальтовмісного щебеню, що потребує використання високотемпературного обладнання. Високі температури зумовлюють руйнування футерувальних матеріалів та забруднення розплаву, що знижує якість отриманих волокон або мікросфер. В іншому випадку складно контролювати вміст тугоплавких сполук в базальтовмісній сировині, що призводить до отримання продуктів з різним вмістом тугоплавких включень, які змінюють властивості волокон або мікросфер у широких межах. Тому у світовій практиці більш розвинуті технології отримання скловолокон або скляних мікросфер, однак базальтові продукти є більш екологічно привабливими порівняно з продуктами на основі скла, оскільки не містять сполук бору.

Актуальність роботи полягає у розробці нових методів розплавлення базальтової сировини, в результаті чого можна отримати високотемпературний струмінь повністю гомогенізованого базальтового розплаву, що може бути перероблений в різноманітні високоякісні аморфні базальтові вироби.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Наукові дослідження дисертаційної роботи пов'язані з науковими темами Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. Дисертаційна робота підготовлена в рамках виконання науково-дослідної роботи на замовлення МОН України: «Дослідження впливу TiO_2 і ZrO_2 на корозійну стійкість волокон силікатних розплавів основного складу та міжфазної взаємодії на межі волокно-в'язуче для створення композицій різного призначення» (державна реєстрація № 0107U001954); «Модифіковані волокна на основі сировини гірських порід для створення фільтруючих матеріалів з високорозвиненою поверхнею мікро-, мезо-, та макропористої структури для очищення водяного та повітряного середовища» (державна реєстрація № 0113U000313); «Розробка неперервних волокон із силікатних систем на основі гірських порід із покращеними формуючими властивостями та підвищеними технічними характеристиками» (державна реєстрація № 0116U003507).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації. Під час виконання дисертаційної роботи використано методи визначення механічних (міцність на

стиснення та розрив) та експлуатаційних (зносоустійкість, хімічна стійкість, волокон в лужних та кислотних середовищах) характеристик. Структуру досліджено сучасними методами оптичної та скануючої електронної мікроскопії, а також методом рентгеноспектрального аналізу. Комп'ютерні експерименти проведено з використанням методу статистичних випробувань (Монте-Карло). Побудовано математичну модель процесу переносу тепла, на основі якої поведено оптимізацію втрат енергії під час експлуатації високотемпературних трубопроводів та агрегатів.

Таким чином, експериментальні результати, наукові положення та висновки, представлені в дисертаційній роботі, є достовірними, а їх обґрунтування проведено з необхідною повнотою.

Наукова новизна. На основі аналізу послідовності фазових переходів вперше сформульовано основні принципи методу перегрітих розплавів, які використовують для виробництва високоякісних аморфних продуктів з базальтової сировини. Розплав отримують шляхом швидкого розігріву сировини до температур вищих на 200-300 °С за температури плавлення найбільш тугоплавкого складника шихти при інтенсивному електромагнітному та конвекційному перемішуванні, що дозволяє за мінімальних витрат енергії отримувати стабільний струмінь повністю гомогенізованого базальтового розплаву.

Вперше отримано базальтову мікрофібру на основі подрібнених штапельних волокон для об'ємного армування композитних матеріалів та досліджено її вплив на механічні характеристики та зносоустійкість композитів.

Встановлено, що при збільшенні температури всередині печі відбувається суттєве зростання розчинності силікату цирконію в базальтовому розплаві. Вперше методом перегрітих розплавів отримано повністю аморфні супертонкі волокна, які виготовлені з базальту, модифікованого додаванням $ZrSiO_4$. Отримані волокна мають вищу хімічну стійкість порівняно зі зразками з немодифікованого базальту, що дозволяє використовувати їх для армування бетону на базі портландцементу.

Вперше методом Монте-Карло виконана оцінка граничного ступеня хаотичного заповнення композиту сферами однакового діаметру, в результаті чого встановлено, що ступінь максимального хаотичного заповнення простору не залежить від величини діаметру сфер, а визначається лише лінійними параметрами простору.

Практична цінність отриманих результатів. Практичним результатом дисертаційної роботи є розробка одностадійної технології перегрітих розплавів, що дозволяє організувати виробництво конкурентоспроможних мікронаповнювачів для композитних матеріалів у вигляді мікрофібри, мікросфер та лускоподібних частинок. В результаті армування базальтовою мікрофіброю виробів з поліпропілену, поліетилену високого та низького тиску, поліефірних, меламін-формальдегідних, епоксидних та поліуретанових смол відбувається зростання механічних характеристик на 35-45%. Базальтова мікрофібра була використана для об'ємного армування рульової лопаті гвинтокрила Мі-2, а також в процесі виготовлення композитних лопатей

вентиляторної системи аеродинамічних труб у Національному авіаційному університеті (м. Київ) та Національному аерокосмічному університеті ім. М.Є. Жуковського (ХАІ) в рамках реалізації державної програми «Фінансування наукових досліджень і розробок та фінансової підтримки наукових об'єктів, що становлять національне надбання». Впровадження розробок підтверджено актом від ТОВ «КБ АЕРОВОРТЕКС». Ремонтні суміші для бетонів на основі базальтової мікрофібри та мікросфер успішно використовують для ремонту ушкодженого бетону на багаточисельних об'єктах компанії «Polyforce International, Inc» (м. Торонто). Розроблені абразивостійкі покриття на основі базальтової мікрофібри та мікросфер використовують для захисту металевих труб та деталей насосів (Польща).

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 18 наукових праць: з них 4 статті у фахових виданнях України та 1 стаття у міжнародному журналі, що входить до наукометричної бази Scopus, 8 тез доповідей на вітчизняних, міжнародних конференціях і симпозіумах, 1 патент на винахід США, 5 патентів України на корисну модель.

Результати дисертації достатньо апробовані на Міжнародних науково-практичних та науково-технічних конференціях вчених, що відбулися у Полтаві, Амстердамі, Дюссельдорфі та Штутгарті.

Повнота викладених основних результатів дисертаційної роботи у фахових виданнях відповідає встановленим вимогам до даного виду робіт, а автореферат дисертації вірно відображає зміст та основні положення дисертаційної роботи.

Мова та стиль дисертації. Дисертаційна робота написана грамотно, державною мовою, поділ на розділи обґрунтований і логічний. Тема та зміст дисертації відповідають паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Структура та зміст дисертації. Дисертація Зубка Ю.Є. складається з анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (217 найменувань) та додатків. Загальний обсяг роботи складає 8,7 авторських аркуша, з яких основний текст роботи викладено на 5,7 авторських аркушах, містить 53 рисунки та 23 таблиці, що повністю відповідає вимогам до обсягів кандидатських дисертацій.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дослідження, встановлено зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, визначено мету і завдання досліджень, вказано об'єкт та предмет дослідження, подано експериментальні та теоретичні методи досліджень механічних та експлуатаційних властивостей, а також структури розроблених базальтових продуктів, полімеркомполімерних та металокомполімерних матеріалів, наповнених базальтовими продуктами. Також визначено наукову новизну і практичне значення роботи, особистий внесок автора, подано результати апробації і публікації матеріалів за результатами експериментальних досліджень, подано зміст і визначено об'єм роботи.

В **першому розділі** приведено переваги, недоліки та особливості функціонування обладнання для виготовлення базальтових продуктів, що

визначає фізико-механічні та експлуатаційні властивості волокон. При цьому, хімічний склад базальтових волокон значно залежить від якості сировини та палива, на якому працює обладнання, оскільки в результаті згорання палива відбувається безпосередній контакт з сировиною, яка за високих температур активно взаємодіє з продуктами горіння.

Отримання базальтових виробів у вигляді плит потребує застосування полімерного в'язучого, зокрема, фенол-формальдегідних смол, які є шкідливими в процесі виготовлення виробів, а також на стадії експлуатації. Використання плавильних агрегатів ванного типу дозволяє отримувати волокна довжиною більше десяти сантиметрів, в результаті чого формується каркасна структура плити, що не потребує використання полімерного в'язучого.

Плавильні газові агрегати ванного типу є найбільш зручними та придатними для отримання широкого спектру базальтових волокон, однак такі агрегати не дозволяють виготовляти безперервні волокна, мікросфери або продукти лускоподібної форми, що значно обмежує асортимент виробів, отриманих на їх основі.

Процес виготовлення безперервних базальтових волокон є набагато складнішим порівняно з виготовленням скловолокон, що обумовлено наявністю в сировині вулканічних порід, склад яких змінюється в широких межах. Крім того, сировина містить оксиди заліза, які знижують прозорість розплаву до інфрачервоного випромінювання, в результаті чого складно отримати високу ступінь гомогенності розплаву, що впливає на якість та міцність базальтових волокон. Включення тугоплавких фаз потребує використання вищої температури нагрівання розплаву для усунення дефектності структури та підвищення ступеня аморфності базальтових волокон, що призводить до збільшення витрат палива та зниження терміну експлуатації пічного обладнання. Вирішення проблеми можливо шляхом застосування індукційного нагрівання, що забезпечує високі температури з інтенсивними електромагнітним та конвекційним перемішуванням розплаву під час проходження струму високої частоти.

Застосування методу індукційного гарнісажного плавлення дозволяє вирішити проблему забруднення розплаву продуктами руйнування вогнетривких матеріалів, які використовують для футерування газових печей. Найбільш ефективною та апробованою в даний час є конструкція високотемпературної печі, яка оснований на індукційному плавленні шихти в мідному водоохолоджуваному тиглі, що забезпечує високу продуктивність процесу отримання високоякісного розплаву за низьких енергетичних витратах.

В другому розділі розглянуто проблему втрат теплової енергії через зношування теплоносіїв та оновлення стандартів, що містять правила виконання теплоізоляційних робіт, систему контролю якості робіт та теплоізоляційних матеріалів. Особливо важливим є наявність ґрунтовних таблиць оптимальних значень товщини та густини теплоізоляційного шару з врахуванням температури теплоносія, діаметру трубопроводу, режиму його роботи, типу ізоляційного матеріалу, зовнішніх кліматичних та температурних умов, ціни на енергоносії. Тому необхідним завданням є проведення обчислень

теплових потоків через поверхню теплоізоляції високотемпературних, трубопроводів і агрегатів, а також визначення температури на зовнішній поверхні теплоізоляції.

На основі проведених теоретичних розрахунків складено таблиці порівняння оптимальної товщин теплоізоляції, які забезпечують мінімальні фінансові витрати. Як теплоізоляційний матеріал розглянуто базальтові тонкі та супертонкі волокна у вигляді матів. Розрахунки проведено для трубопроводів і агрегатів, які розташовані на відкритому повітрі з передачею теплоносія в діапазоні температур від +20 до +600 °С для випадків низького, середнього і високого рівнів енергозбереження. При цьому встановлено, що зменшення середнього діаметру волокна призводить до зменшення коефіцієнту теплопровідності, особливо такий ефект підсилюється за підвищених температур.

В результаті порівняння економічної ефективності від впровадження базальтових продуктів встановлено переваги використання базальтового супертонкого волокна порівняно з базальтовим тонким волокном за рахунок покращених теплоізоляційних характеристик, більшого терміну служби та можливості використання продуктивнішого й дешевшого пневматичного способу укладання.

В третьому розділі методи пневматичного укладання має значні переваги перед ручним укладанням шару теплоізоляції на основі базальтового супертонкого волокна, оскільки в практиці розвинених країн доведено ефективність виконання робіт з теплоізоляції промислового обладнання, будівельних об'єктів та створення надійних систем вогнезахисту. Пневматичне укладання дозволяє заповнити в стіні або в перекритті порожнин складної форми, що забезпечує високу щільність базальтового шару, в яких відбувається інтенсивна конвекція повітря. Зниження інтенсивності конвекційних потоків повітря між холодною та теплою поверхнями призводить до значного зменшення конденсації вологи, що значно погіршує ізоляційні властивості та зменшує термін служби утеплювача, а також дозволяє відмовитися від використання бар'єру у вигляді полімерних плівок.

Перевагою методу пневматичного укладання базальтових волокон є підвищення якості формування теплоізоляційного шару за рахунок використання обладнання, що забезпечує відмову від використання шкідливих в'язучих та зниження рівня пожежонебезпеки приміщень.

Технологія вологого формування теплоізоляційного шару пневматичним методом з використанням водного розчину рідкого скла дозволяє знизити рівень пилу в приміщенні та забезпечити достатню міцність та стабільність утвореного шару, а також відмовитися від сушильного обладнання. Шар теплоізоляційного базальтового волокна має високий коефіцієнт теплового опору, що задовольняє вимоги вітчизняних та міжнародних стандартів.

На сьогодні присутній широкий спектр ізоляційних матеріалів, які можуть укладатися механічними методами засипки, оскільки мають структуру твердих чи м'яких гранул. Недоліком такого методу є наявність порожнин між

сферичними гранулами, які в значній мірі погіршують теплоізоляційні, звукоізоляційні та вогнезахисні властивості гранульованої теплоізоляції.

Використання теплоізоляційних сумішей на основі гранульованої теплоізоляції з додаванням не гранульованих супертонких волокон забезпечує заповнення практично всіх порожнин між гранулами, а порожнини, які залишилися, займають значно менший об'єм та мають не системний характер. При цьому блокування наскрізних каналів виключає можливість утворення конвекційних потоків повітря, що підвищує теплоізоляційні, звукоізоляційні та вогнезахисні характеристики порівняно з їхніми гранульованими прототипами.

Четвертий розділ містить результати досліджень отримання розплавів та волокон на основі сировини гірських порід базальтоподібного складу, які модифіковані силікатом цирконію.

Встановлено, що стійкість скляних волокон до лужного середовища зростає зі збільшенням вмісту ZrO_2 в складі скла до 16-18%, однак технологічний процес виготовлення волокон з високим (15-20%) вмістом ZrO_2 значно ускладнюється, що суттєво обмежує об'єми виготовлення скловолкна з вмістом діоксиду цирконію та звужує сфери його застосування.

Для волокон на основі сировини з гірських порід базальтоподібного складу вплив оксиду цирконію не був вивчений. Встановлено, що через недостатній ступінь гомогенізації розплаву, відбувається розрив тонких волокон і в результаті є можливість отримання лише потовщених та товстих волокон. Методом мікроскопічних дослідження встановлено, що поверхня волокон, модифікованих добавками оксидів цирконію та швидко охолоджених з розплаву, є порівняно гладкою, однак для неї характерна присутність значної кількості дефектів у поверхневому шарі у вигляді мікротріщин та виступаючих над поверхнею мікрокристалічних включень, причому густина цих дефектів може бути різною та залежить від умов приготування скла та отримання волокон. Встановлено, що глибина поверхневих дефектів, зокрема й мікротріщин зростає у декілька раз у випадку зменшення діаметру сформованого волокна.

Скляні волокна, отримані з модифікованих гірських порід, незалежно від діаметру мають кластерну, нерівну та негладку структуру поверхні, що збільшує їхню питому поверхню. На поверхні неперервного волокна, отриманого з розплаву невисокої температури, зафіксовано значну кількість дефектів, які зумовлені наявністю в структурі волокон непроплавлених мікрокристалітів силікату цирконію. Відповідно такі включення негативно впливають на міцність волокон і стабільність процесу їх виготовлення.

Застосування значно вищої температури нагріву розплаву в промисловій індукційній печі дозволяє за короткий час якісно провести процес плавлення та гомогенізації розплаву, що дає змогу отримувати безперервний струмінь повністю гомогенізованого розплаву скла. При цьому поверхня волокон є досить гладкою та однорідною без дефектів у вигляді раковин та мікротріщин.

Після перебування в агресивних середовищах структура волокон практично не змінюється, оскільки тріщин та раковин на поверхні волокон не зафіксовано. Волокна на основі базальтоподібної сировини з добавками

силікату цирконію мають вищу хімічну стійкість порівняно з базовими, базальтовими волокнами.

В п'ятому розділі розглянуто мікронаповнювачі для об'ємного армування у вигляді дискретного базальтового та скляного неперервного волокна, або меленого базальтового тонкого мінерального волокна, що дозволяє отримати композитні матеріали із покращеними фізичними властивостями. Однак через великий розмір армуючих частинок поверхня виробу не може бути відполірованою, а також армуючі волокна великого діаметру під час руйнування композитного матеріалу не руйнуються разом із матеріалом матриці, а висмикуються з нього, що пов'язано з недостатньою поверхневою енергією взаємодії волокон з матрицею.

Встановлено, що застосування мікрофібри значно покращує міцність композитних матеріалів на основі епоксидних, полівінілхлоридних, поліетиленових та поліпропіленових матриць. При цьому відбувається зростання ударної міцності, міцності на розрив, стискання та згин на 23-55%.

Використання базальтової мікрофібри збільшує міцність на стискання епоксикомпозитних зразків на 35-45% порівняно з міцністю ненаповнених епоксиполімерів. Даний результат може бути покращений у випадку використання як мікронаповнювача суміші з базальтової мікрофібри та мікросфер.

Введення до складу відходів виробництва базальтового волокна портландцементу забезпечує процес взаємодії армуючої компоненти з в'язучим, що зумовлено хімічною взаємодією $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з поверхнею наповнювача. Вироби з портландцементу, що містять волокна, луску та волокнисті базальтові відходи, характеризуються більшою міцністю. Мікроструктура композиту на основі портландцементу та лускоподібного базальтового матеріалу сформована кристалічними групами неправильної форми, що об'єднані між собою.

В результаті досліджень на міцність доведено ефективність та доцільність армування полімерних матриць, наповнених базальтовим волокном. При цьому вид матриці визначає особливості введення базальтового наповнювача (кількість наповнювача, його фракційний склад, технологічні особливості підготовки та переробки композиції тощо).

В шостому розділі розглянуто способи промислового виробництва аморфних та мікрокристалічних мікросфер та допустимі щільності хаотичного наповнення в об'ємі композиту. Мікросфери на основі алюмоборсилікатного скла містять достатньо дорогі та екологічно небезпечні сполуки бору, що створює додаткові проблеми в процесі їх виробництва та під час утилізації виробів. Запропоновано використовувати мікросфери, виготовлені на основі методу перегрітих розплавів з однокомпонентної екологічно чистої сировини – щєбню гірських порід андезито-базальтової групи, оскільки такі мікросфери мають низку суттєвих переваг перед стандартними скляними мікросферами. При цьому використовують одностадійний спосіб виробництва скляних мікросфер із легкоплавкого натрієвого скла в традиційній газовій печі. Встановлено, що збільшення температури та зниження в'язкості розплаву

призводять до зменшення середнього діаметру мікросфер, при цьому збільшення об'єму повітря, що подається на головки роздуву та підвищення його температури, також зменшує середній діаметр мікросфер.

Використання технологічної лінії для виготовлення аморфних та мікрокристалічних мінеральних мікросфер забезпечує можливість великотоннажного одностадійного виробництва мікросфер із шихти мінеральних порід на основі однокомпонентної екологічно чистої базальтової сировини з високою продуктивністю.

Зауваження до дисертаційної роботи.

1. Відсутня характеристика вихідних матеріалів та методів визначення механічних та експлуатаційних характеристик, а також методів дослідження структури волокон, полімеркомпозитних та металокомпозитних матеріалів, що доцільно було б оформити в окремому розділі.

2. В роботі доцільно було б дослідити вплив базальтових мікронаповнювачів на ультрафіолетову стабільність або визначити стійкість до впливу атмосферних факторів композитних матеріалів, зокрема на основі епоксиполімерів.

3. Відсутня інформація про можливість використання базальтових мікронаповнювачів на радіаційно небезпечних об'єктах, що розширило б область застосування композитних матеріалів з базальтовими наповнювачами.

4. Не здійснено аналіз результатів впливу асферичності мікрочастинок на в'язкість сумішей, що містять базальтові мікросфери та сумішей, що містять комплекс наповнювачів з мікросфер і мікрофібри.

5. Некоректно проведено порівняння міцності на стискання досліджених зразків порівняно з міцністю смоли, яка є в'язкою речовиною (ст. 103). В даному випадку необхідно порівнювати з міцністю епоксиполімерів або епоксикомполімерів.

6. Недостатньо результатів досліджень структури базальтових композитних матеріалів на основі алюміній-титанових сплавів, зокрема, бажано дослідити параметри поверхневої міцності пористого композиту в залежності від технології його виготовлення.

7. У висновках роботи доцільно було б використати кількісні порівняння, для визначення рівня підвищення технологічних, механічних або експлуатаційних характеристик.

Зауваження, зроблені до дисертаційної роботи, не стосуються кваліфікаційних ознак, не знижують при цьому її наукового рівня і не змінюють позитивної оцінки роботи в цілому.

Висновок. Дисертаційна робота Зубка Юрія Євгеновича «Оптимізація процесів виробництва та використання волокон, мікрофібри та мікросфер, отриманих методом перегрітих розплавів базальту» є завершеною науковою працею в галузі матеріалознавства, що стосується розробки енергоефективної одностадійної технології отримання високоякісних базальтових продуктів у вигляді штапельних і неперервних волокон, мікрофібри та мікросфер. В роботі досліджено ефективність застосування базальтових продуктів для формування композитних матеріалів на основі металевих та полімерних матриць, а також розроблено матеріал для виконання теплоізоляційних робіт, який формується методом пневматичного укладання. Результати дисертаційної роботи достатньо апробовані. Автореферат дисертації вірно відображає її основні положення.

Отже, вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, практичною цінністю, обґрунтованістю наукових результатів, обсягом проведених експериментальних досліджень дисертаційна робота Зубка Юрія Євгеновича «Оптимізація процесів виробництва та використання волокон, мікрофібри та мікросфер, отриманих методом перегрітих розплавів базальту» відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, зокрема пунктам 9, 11 і 12, а її автор Зубко Юрій Євгенович заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент:

доцент кафедри матеріалознавства
Луцького національного технічного
університету МОН України,
к.т.н. (зі спеціальності 05.02.01 –
матеріалознавство), професор


В.П. Кашицький

Підпис професора В.П. Кашицького засвідчую
проректор з науково-педагогічної роботи
та досліджень Луцького національного
технічного університету, к.т.н., доцент


О.В. Заболотний