

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Кузьмина Константина Львовича «Влияние химического состава и поверхностной модификации на механические свойства алюмосиликатных волокон»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела**

Диссертационная работа Кузьмина Константина Львовича посвящена изучению влияния химического состава и поверхностной модификации на механические свойства алюмосиликатных волокон, а именно, базальтового волокна. Базальтовое волокно по ряду характеристик превосходит другие типы волокон, используемых в производстве композиционных конструкционных материалов, что обуславливает широкий **практический интерес** к применению данного материала в различных сферах, например, аэрокосмической технике, строительстве, судостроении и т.д. Полноценное практическое использование базальтового волокна и расширение сфер его приложения невозможно без строгого научного подхода к изучению его свойств и композитов на его основе. Действительно, функциональные свойства базальтового волокна как армирующего наполнителя в различного рода композиционных материалах напрямую связаны с его химическим составом и состоянием поверхности. Хотя **фундаментальные закономерности** «состав-структура-свойства» для многокомпонентных алюмосиликатных систем изучены достаточно хорошо и выработаны определенные модели для описания поведения объемных стекол, однако использование этих моделей для описания поведения стекла в виде тонких волокон небольшого диаметра (12-15 микрон) наталкивается на значительные трудности. Эти трудности связаны не только с аморфной структурой изучаемого объекта, но и в первую очередь, с его сложной геометрической формой, что значительно ограничивают возможные методы его исследования, а также методы модификации. Еще одним препятствием при фундаментальном изучении базальтовых волокон является тот факт, что для получения достоверных данных о каком-либо свойстве, например, величине механической прочности на растяжение, необходимо провести большой массив экспериментальных измерений и статистически обработать эти данные.

Цель диссертационной работы К.Л. Кузьмина состояла в определении влияния химического состава и состояния поверхности базальтового волокна на их механическую прочность и адгезию к полимерному связующему. Сформулированная в работе цель потребовала выполнения сразу нескольких нетривиальных и очень разноплановых научных

задач, наиболее важными из которых являются определение влияния модификации химического состава базальтовой шихты на условия получения базальтовых стекол и волокон, исследование их структуры и прочностных характеристик; определение влияния модификации поверхности базальтовых волокон на механические свойства и адгезионную прочность соединения «волокно-матрица»; получение полимерных композиционных материалов на основе модифицированных базальтовых волокон и определение их механических свойств.

Значимость поставленных в работе задач для решения фундаментальных проблем химии твердого тела и практических проблем современного материаловедения очевидна, поэтому **актуальность** диссертационной работы Кузьмина Константина Львовича не вызывает сомнения.

Оценка научной новизны. Среди основных результатов, составляющих научную новизну работы, можно выделить следующие. Определены зависимости механических свойств базальтовых волокон от содержания и соотношения в них сеткообразующих оксидов и оксидов модификаторов. Разработаны методы модификации поверхности волокон на нано- и микро уровне с целью «залечивания» поверхностных дефектов. Впервые использован метод ионного обмена для упрочнения волокон. Разработана методика нанесения наногибридного покрытия на поверхность базальтовых волокон, что позволило управлять механическим поведением композита с полимерной матрицей.

Наиболее значимые в **практическом плане результаты**, полученные в данной работе, включают влияние химического состава и дополнительной модификации поверхности базальтового волокна на механические свойства полимерных композиционных материалов. Установленные закономерности могут лечь в основу практических рекомендаций по разработке полимерных композиционных материалов с улучшенными механическими свойствами (повышенной прочностью на разрыв и высоким модулем упругости).

Достоверность полученных результатов обеспечена обоснованным выбором методов аттестации исследуемых волокон и композитов, 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 К.Л. Кузьмин опирался на значительный массив собранных

экспериментальных данных, что очень важно в случае исследования таких сложных объектов с неупорядоченной структурой как базальтовые волокна.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа представлена на 148 страницах, содержит 78 рисунков, 17 таблиц и состоит из введения, 9 глав, выводов и списка литературы, включающего 177 наименований. 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 современные стекловолокнистые наполнители, используемые для армирования полимерных композиционных материалов, их физико-химические свойства, особенности структуры, обсуждаются проблемы прочности стекла и стекловолокон и методы упрочнения. Большое внимание в литературном обзоре уделено рассмотрению типов и свойств связующих современных полимерных композитов, упрочненных стекловолокном, а также процессам на границе «волокно-полимер». На основе обзора литературных данных сделан вывод о том, что данные по изучению влияния оксидов магния и цинка на структуру и механические свойства базальтовых волокон отсутствуют, а данные по ионообменной модификации – малочисленны. Литературный обзор заканчивается формулировкой цели и постановкой научных задач работы. Весь литературный обзор изложен логично, последовательно и иллюстрирует важность предложенной темы.

Во *второй главе* описаны используемые при выполнении данной работы методы исследования, даны характеристики приборов и условия исследования морфологии поверхности, элементного и фазового состава стекол и волокон, их тонкой структуры. Подробно описана методика проведения механических испытаний разрывной прочности базальтового моноволокна и модель для определения статистической прочности волокон. Представленный материал демонстрирует хороший уровень проведения исследования, выполненный с помощью передовых физико-химических методов.

Основные экспериментальные методики и результаты исследования изложены в *3 – 8 главах*. Так, в *третьей главе* кратко описывается способ приготовления шихты на основе базальта, процесс варки базальтового стекла и результаты определения его состава, а также лабораторная методика получения непрерывных базальтовых волокон. *Четвертая глава* посвящена эволюции фазового состава стекол из природного базальта, а также базальта, модифицированного некоторыми оксидами, при отжиге в интервале температур 700-1100°C. В качестве основного метода исследования использован рентгенофазовый анализ. Эти данные дополнены данными ИК спектроскопии объемно-модифицированных

базальтовых стекол и ЯМР спектроскопии твердого тела на ядрах ^{29}Si и ^{27}Al . В *Пятой главе* описаны методы поверхностной модификации базальтовых волокон, которые включали ионный обмен, обработку базальтовых волокон растворами двух неорганических кислот, а также растворами силановых аппретов. Также описана процедура нанесения гибридного покрытия, состоящего из наночастиц диоксида кремния и производных триметоксисилана.

Шестая глава описывает экспериментальные данные по морфологии и элементному составу базальтовых волокон до и после ионного обмена, а также данные по волокнам, обработанным растворами соляной и плавиковой кислот. Эти данные получены с помощью электронной сканирующей микроскопии, сопряженной с энергодисперсионным анализом, и подкреплены данными ИК спектроскопии. В этой главе автор приводит также экспериментальные данные по определению механических характеристик (прочности на растяжение, модуля Вейбулла, модуля Юнга) для базальтовых волокон, объемно-модифицированных оксидом магния и цинка, а также вышеупомянутые данные для волокон, объемно-модифицированных щелочными металлами, в том числе и после ионного обмена. Завершается глава разделом, посвященным результатам определения механических свойств базальтовых волокон с органическими и гибридными покрытиями.

Короткая *Седьмая глава* представляет собой описание экспериментальной установки по получению композиционных материалов с эпоксидным связующим методом вакуумной инфузии. В качестве армирующего наполнителя использовалась коммерческая базальтовая ткань. В этой же главе приведена схема испытаний образцов композитов на растяжение и трехточечный изгиб. В *Восьмой главе* представлены данные по определению сдвиговой прочности на границе «волокно-матрица», полученные методом фрагментации, для 17 различных типов модифицированных волокон. В этой же главе приводятся экспериментальные данные по определению прочности композитов с полимерной матрицей, армированной различными типами модифицированных волокон, и обсуждается влияние модификации на механические свойства.

Девятая глава представляет собой обобщение и осмысление результатов, полученных и представленных выше. В ней освещены вопросы влияния объемного химического состава волокон на термические и механические свойства, влияние поверхностной модификации волокон, приводящее к изменению прочности, модуля упругости волокон и адгезии к полимерному связующему.

В **Заключении и Выводах** просуммированы главные результаты работы.

Хотелось бы особенно подчеркнуть безусловные достоинства представленной работы: во-первых, многообразие изученных объектов, среди которых объемные стекла, волокна, композиты, тонкие покрытия на волокнах; во-вторых, целый комплекс

современных методов исследований, предпринятых для изучения этих объектов - рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия в совокупности с энерго-дисперсионным анализом, ИК спектроскопия и твердотельная ЯМР спектроскопия, прецизионные методы механических испытаний моноволокон, наконец, механические испытания композитов; в-третьих, полученные результаты хорошо осмыслены и представлены в виде работоспособных моделей поведения композитов и волокон. Следует особенно подчеркнуть экспериментальную сложность работы с таким объектом, как аморфное волокно микронного размера.

Многопрофильность и многоплановость исследования, которое стоит на стыке сразу нескольких научных направлений, а именно, химии твердого тела, химии стекла, химического материаловедения, химии кремнийорганических соединений, механики разрушения твердых тел и механики композитов, формирует особую сложность данной работы, с которой автор успешно справился.

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

1. Автор указывает, что «добавки оксидов магния и цинка к шихте не приводят к существенным изменениям технологических параметров получения волокон» (с.57), однако никаких экспериментальных подтверждений этому не приводится. Так, на рисунке 10 приведены данные лишь для оксидов лития и натрия.
2. В разделе «Механические свойства базальтовых волокон» (С.91 и далее, с.123) автор неоднократно отмечает, что «распределение прочности некоторых типов волокон... имеет точку перегиба и может быть описано бимодальным распределением». Тем не менее, для описания зависимости вероятности разрушения волокон от их прочности автор использует только одномодальное распределение. Присутствие точки перегиба на графиках действительно означает бимодальное распределение прочности и указывает на различную природу дефектов, ослабляющих волокна. Вряд ли стоило игнорировать этот факт. Сопоставление полученных зависимостей вероятности разрушения от прочности моноволокон с электронно-микроскопическими снимками не только поверхности, но и сечения разрушения испытуемых волокон позволило бы сделать более весомыми выдвигаемые объяснения.
3. На с. 66 автор приводит ИК спектры исходных и объемно модифицированных базальтовых стекол. Автором проведено математическое разложение спектров, однако параметры компонентов (максимумы полос, интегральные интенсивности, ширина на

полувысоте) не приведены. Частично автор компенсирует этот недостаток и приводит параметры ИК спектров в области $800-1200\text{ см}^{-1}$ для Na и Li модифицированных стекол в конце диссертации на с. 117, однако и там информация неполная. Подробный анализ того, как изменяются все параметры спектров с изменением содержания каждого добавленного катиона, позволило бы дополнить картину поведения базальтового стекла при объемной модификации различными катионами, особенно Mg и Zn.

4. Автор оперирует понятием шероховатости поверхности волокон (с.83 и далее), опираясь только на СЭМ снимки, но никаких численных значений шероховатости (определенных, например, методом атомно-силовой микроскопии) для волокон с силановыми аппретами и с гибридными покрытиями не приводится.

5. Обсуждая зависимость прочности на растяжение базальтовых волокон от времени обработки после ионного обмена, автор объясняет изменение прочности ростом и образованием поверхностных дефектов. Однако судя по рисункам 34 и 35, катион калия проникает на глубину 2-3 мкм, что составляет 30-50% от радиуса волокна. Можно ли в этом случае говорить лишь о поверхностных дефектах?

6. Неоправданным выглядит сильное дробление текста диссертации на девять глав. Многие главы и разделы начинаются с описания эксперимента (например, Глава 2, 5, 7). Возможно, более разумным было бы объединение этих разделов в одну Экспериментальную часть, что способствовало бы лучшему восприятию работы. В тексте встречаются неудачные выражения. Например, на с. 92 «волокна имеют едва заметное колено»; на с. 84 «Данные частицы равномерно распределены, что увеличивает шероховатость поверхности». На с.40 не дописано предложение «...приводит к изменению поверхности материала, то есть протравливая до некоторой степени поверхностный слой стекла».

Высказанные замечания носят дискуссионный и рекомендательный характер и ни коим образом не влияют на главные результаты и выводы работы. Результаты работы К.Л. Кузьмина опубликованы в международных научных журналах, количество публикаций соответствует требованиям, установленным ВАК РФ. Результаты работы были апробированы на международных и российских конференциях. Автореферат и имеющиеся публикации отражают основное содержание диссертации, результаты и выводы.

В целом, можно заключить, что работа К.Л. Кузьмина «Влияние химического состава и поверхностной модификации на механические свойства алюмосиликатных волокон» выполнена на современном экспериментальном уровне и носит характер законченной научно-квалификационной работы, которая по актуальности, новизне, объему

и достоверности полученных результатов удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук (п.9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор, Кузьмин Константин Львович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент

Бакланова Наталья Ивановна

Доктор химических наук, старший научный сотрудник

Ведущий научный сотрудник

лаборатории химического материаловедения

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии

Сибирского отделения Российской академии наук

630128 г.Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Т. +7(383)233 24 10*1132

Факс +7(383) 332 28 47

e-mail: baklanova@solid.nsc.ru

27 февраля 2017 г.



Бакланова Наталья Ивановна

Подпись Н.И. Баклановой заверяю

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН

Д.х.н.



Т.П. Шахтшнейдер

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Кузьмина Константина Львовича


«Влияние химического состава и поверхностной модификации на механические свойства
алюмосиликатных волокон» на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела»

Фамилия, имя, отчество	Бакланова Наталья Ивановна
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор химических наук Шифр специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела»
Ученое звание (по кафедре, специальности)	Старший научный сотрудник
Место работы	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, www.solid.nsc.ru , root@solid.nsc.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	ФАНО Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)
Наименование подразделения	Лаборатория химического материаловедения
Должность	Ведущий научный сотрудник
Публикации по специальности 02.00.21 – химия твердого тела	
1. V.A. Rybin, A.V. Utkin, N.I. Baklanova . Corrosion of uncoated and oxide-coated basalt fibre in different alkaline media / Corros. Sci. 102 (2016) 503–509 doi: 10.1016/j.corsci.2015.11.004	
2. Baklanova N.I. , Lozanov V.V., Morozova N.B., Titov A.T. The effect of heat treatment on the tensile strength of the iridium-coated carbon fiber/ Thin Solid Films, 578 (2015), 148-155 doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.042	
3. Baklanova N.I. , Morozova N.B., Kriventsov V.V., Titov A.T. Synthesis and microstructure of iridium coatings on carbon fibers//Carbon, 56 (2013), 243-254 doi: 10.1016/j.carbon.2013.01.006	
4. Lozanov V.V., Baklanova N.I. , Shayapov V.R., Berezin A.S. Crystal growth and luminescence properties of reactive CVD-derived monoclinic hafnium dioxide/ <i>Cryst. Growth Des.</i> , 2016, 16, 5283-5293// doi:10.1021/acs.cgd.6b00824	

Официальный оппонент

Д.х.н.



Н.И. Бакланова

Верно

Ученый Секретарь ИХТТМ СО РАН

Д.х.н.



Т.П. Шахтшнейдер

10.01.2017