

ОТЗЫВ

официального оппонента Прошкина Александра Владимировича
на диссертационную работу **Еромасова Романа Георгиевича**
на тему «Композиционные керамические материалы на основе грубозернистого техногенного наполнителя», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06.-порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность работы. Достижение предельно плотной упаковки компонентов обеспечивает минимальную пористость, водопоглощение и усадку при термообработке и службе, улучшение термостойкости, прочностных свойств и долговечности материала. Для использования композиционной керамики, упрочненной частицами, требуется поиск и расширение базы упрочняющих наполнителей за счет техногенных отходов. Поэтому тема диссертационной работы Еромасова Р.Г., направленная на регулирование свойств композиционных керамических материалов на основе моделирования их структуры за счет оптимизации фракционного состава наполнителя и достижения наибольшей плотности упаковки в полуфабрикате, являются актуальной. Цель диссертации, заключающаяся в создании композиционных керамических материалов с использованием грубозернистого техногенного наполнителя выбрана правильно. Задачи работы логически связаны и отражают последовательные действия от анализа техногенного сырья для его использования в качестве наполнителя, моделирования строения и прогнозирования свойств композиционной керамики по типу наполнитель–матрица, установление взаимосвязи модельного фракционного состава композиционных керамических масс с их свойствами на стадиях последовательного формирования коагуляционно-конденсационных и кристаллизационных структур, разработка составов и технологических режимов получения композиционных керамических материалов с регулируемыми эксплуатационными свойствами. Реализация этих задач основана на понимании всего комплекса физико-химических процессов, сопровождающих получение композиционных керамических материалов с грубозернистым упрочняющим наполнителем.

Основная идея диссертации заключается в установлении зависимостей плотности упаковки частиц в полидисперсных системах грубозернистого наполнителя и композиционных керамических массах на его основе в зависимости от содержания фракций наполнителя и соотношения максимальных размеров зерен, а также соответствия реальных структур и свойств композиционной керамики их модельным аналогам и прогнозируемым характеристикам.

Наиболее значимыми результатами работы, имеющими научную новизну следует признать:

- количественные зависимости плотности упаковки частиц в полидисперсных системах грубозернистого наполнителя и керамических массах на его основе в зависимости от содержания фракций наполнителя и соотношения максимальных размеров зерен;
- результаты соответствия реальных структур и свойств композиционной керамики их модельным аналогам и прогнозируемым характеристикам;
- результаты экспериментальных исследований влияния плотности упаковки керамической массы на физико-механические свойства изделий.
- закономерности фазообразования и формирования микроструктуры композита на основе грубозернистого техногенного наполнителя;

-способ получения минерализующего компонента с целью регулирования количества кремнезема в матричном материале и на границе кварцевого наполнителя и силикатной матрицы.

Новыми научными результатами, полученными авторами, являются следующие положения.

1. Установлено, что для достижения максимальной плотности упаковки керамического композиционного материала при размере частиц силикатной матрицы менее 0,056 мм, размер зерен грубодисперсного монофракционного наполнителя должен изменяться от 0,08 до 0,315 мм, а двухфракционного – от 0,056 до 0,315 мм при соотношении максимальных размеров зерен наполнителя от 1,5 до 5,5.

Керамическая масса на основе монофракционного кварцевого наполнителя удовлетворяет условию достижения максимального значения коэффициента упаковки, равного 0,60, при массовом соотношении наполнитель : матрица соответственно 5,5:4,5.

Керамическая масса из монофракционного наполнителя на основе нефелинового шлама обеспечивает максимальный коэффициент упаковки, равный 0,45, при массовом соотношении наполнитель : матрица соответственно 3:7.

2. Установлено молярное соотношение между оксидом кальция и оксидом кремния в керамической массе с наполнителем из нефелинового шлама, равное $0,4 \div 0,8$, обеспечивающее получение композита с прочностью на изгиб от 17 до 22 МПа и водопоглощением от 4 до 12 %.

3. Для керамической массы с наполнителем из кварцесодержащих отходов установлено массовое соотношение между кремнеземистой фазой и плавнеобразующими оксидами, равное $0,8 \div 1,1$, обеспечивающее получение композита с прочностью на изгиб от 18 до 27 МПа и водопоглощением от 4 до 7 %.

4. Предложены комбинированные минерализаторы, сочетающие флюсующие добавки с низкой температурой плавления 600–800 °С и динамической вязкостью от 2÷5 Па·с с целью активации плавней в силикатной матрице композита.

Выявлена способность разработанного комбинированного минерализатора на основе стеклобоя и фтористого натрия образовывать расплав с температурой размягчения на 130° ниже температуры плавления NaF, растворять значительное количество кремнезема (~15 %), и, как следствие, препятствовать процессу кристаллитизации в системе.

Достоверность результатов исследований обеспечивается удовлетворительной согласованностью экспериментальных материалов, полученных автором с помощью современных инструментальных методов исследований с расчетными значениями и литературных сведениями.

Практическая значимость результатов работы определяется тем, что разработаны составы масс и способы получения композиционных керамических материалов на базе промышленных отходов на основе моделей композиционных керамических масс с высокой плотностью упаковки керамического полуфабриката. Выявлены оптимальные технологические параметры получения композиционных керамических материалов с наполнителем преимущественно из техногенных продуктов. Показана возможность направленного регулирования свойств композиционных керамических материалов путем оптимизации фракционного состава техногенного наполнителя с целью достижения максимально плотной упаковки керамического композиционного материала.

Диссертация содержит 154 с. основного текста, 69 рисунков, 33 таблицы, библиографический список из 165 наименований и 1 приложение на 7с.

Анализ содержания работы

Во введении представлена общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследований. Сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, а также практическая значимость полученных результатов.

Первая глава диссертации посвящена литературному обзору, в котором

рассмотрены условия возникновения упрочняющего эффекта в композиционных материалах, упрочненных частицами, а также факторы, определяющие формирование физико-механических свойств композитов на основе минеральных наполнителей. Сделан акцент на проблеме регулирования свойств композиционного материала за счет подбора оптимального гранулометрического состава наполнителя, обеспечивающего достижение его наибольшей плотности упаковки и направленного регулирования структуры и свойств обжиговых композиционных материалов. Нашло место подробное рассмотрение особенностей формирования структуры и свойств обжиговых керамических композиционных материалов из техногенных продуктов. Значимым материалом в главе I является выделение направления получения матричных обжиговых композитов на основе отходов промышленности, а также анализ методов оценки прогнозной прочности моделируемых структур. По результатам проведенного обзора конкретизированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе рассмотрены методические вопросы получения керамических композиционных материалов с максимально плотной укладкой зерен в наполнителе из крупнозернистого техногенного сырья машиностроительных и обогатительных производств, методы исследования и характеристики объектов, методики оценки функциональных свойств композиционной керамики.

Третья глава посвящена вопросам оптимизации структуры и свойств керамического композиционного материала, сформированного по принципу «наполнитель-силикатная матрица» разнообразного вещественного состава на основе грубозернистого техногенного наполнителя с различной степенью раздвижки его зерен в силикатной матрице. Установлено, что максимальная плотность упаковки (0,67–0,60) достигается при применении двухфракционного наполнителя (фр.-0,315 +0,08 фр. -0,08 +0,056 мм) при соотношении фракций 7:3, а также монофракционного наполнителя -0,315 +0,08 мм. Наиболее предпочтительным является использование в композиционной керамической массе крупной монофракции наполнителя (фр.-0,315 +0,08 мм) в сочетании с мелкой фракцией (фр. менее 0,056 мм) матричного материала при их оптимальном соотношении 5,5:4,5. В экспериментальных модельных системах достигнута плотная упаковка наполнителя композиционного материала и шихты на его основе за счет максимального заполнения дисперсной структуры твердой фазой при соотношении в наполнителе максимальных размеров частиц от 1,5 до 5,5. Для оценки соответствия расчетных и экспериментальных значений плотности упаковки ($K_{тв}$) использованы уравнения численного моделирования плотности после утряски. Рассмотрен механизм упрочнения композиционного материала на грубозернистом наполнителе, связанный с торможением образования и развития трещин в материале матрицы. Экспериментально доказано, что введение в композиционный керамический материал наполнителя с большим модулем упругости по отношению к материалу матрицы, приводит к повышению модуля упругости композита в целом. Такие эксперименты являются дополнительным методом объяснения механизма упрочнения композиционного материала во взаимосвязи с фракционным составом наполнителя. Оценка прогнозной прочности и модуля упругости моделируемых структур композита проведена с использованием принципа аддитивности. Для прогнозной оценки изменения модуля упругости от уровня пористости материала использованы известные зависимости оценки функциональных свойств композиционной керамики.

С увеличением размера зерен кварцевого наполнителя с -0,056 мм до его оптимальных пределов - 0,315+0,08 мм установлен рост прочности материала при сжатии от 38 до 64 МПа и модуля упругости от 16,8 до 25,4 ГПа. Выявленные закономерности подтверждают соответствие реальных структур и свойств композиционной керамики прогнозируемым характеристикам.

В четвертой главе приведены результаты оптимизации технологических параметров получения керамических композиционных материалов на основе

кварцосодержащих техногенных продуктов. Получены композиционные керамические материалы на основе кварцевого наполнителя с прочностью при изгибе от 18 до 27 МПа и водопоглощением от 4 до 7 % при оптимальном соотношении содержания свободного кремнезема к сумме плавнеобразующих оксидов, равном 0,8–1,1. В главе представлены результаты экспериментальных исследований по оценке влияния минерализаторов на характер превращений в высококварцевых композиционных материалах, проведенной по отношению к основным составляющим разработанного композиционного материала, а именно: основному глинообразующему минералу матрицы - каолиниту; кварцевому компоненту, как скелету высококремнеземистых масс, так и кремнеземистой составляющей матрицы; стеклобою, выполняющему функцию плавня в матрице.

Пятая глава посвящена обсуждению полученных экспериментальных данных, свидетельствующих о существенном влиянии на выход полезных кристаллических фаз в композиционном керамическом материале таких технологических параметров, как молярное соотношение CaO/SiO_2 , температуры, продолжительности изотермической выдержки и давления формования. При использовании в качестве наполнителя нефелинового шлама керамический композиционный материал характеризуется прочностью при изгибе 22 МПа и водопоглощением от 4 до 12 % при соблюдении оптимального молярного соотношения в керамической массе CaO/SiO_2 в пределах 0,4–0,8.

В заключении сформулированы основные выводы по работе.

По теме диссертации автором опубликованы 33 работы, из них 14-в рецензируемых изданиях по списку ВАК, 8 патентах на изобретения, в которых материалы диссертации отражены достаточно полно.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Замечания

1. Как следует из диссертации, разработанным композиционным материалом на основе грубозернистого техногенного наполнителя является фасадная плитка. Насколько актуальна проблема повышения долговечности данного материала?
2. В работе отсутствует сравнительная оценка как эксплуатационных, так и технико-экономических свойств разработанных композиционных материалов по сравнению с известными аналогами. Автор ограничивается только констатацией факта удовлетворения небольшого количества физико-механических показателей требованиям ГОСТ 13 996-93. Не рассмотрены такие показатели как морозостойкость, сопротивление удару, твердость, гигроскопичность, химическая стойкость, теплопроводность, долговечность.
3. В диссертации отсутствуют обоснование выбранных размеров наполнителя, заявленных как научная новизна. Мотивировка о «преимущественном их содержании в техногенных продуктах» (с.56) не может быть принята без соответствующих уточнений.

Отмеченные недостатки снижают качество диссертационной работы, но не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации.

Общее заключение по диссертации

Диссертация Еромасова Романа Георгиевича соответствует специальности 05.16.06-порошковая металлургия и композиционные материалы, имеет внутреннее единство и является завершенной научно- квалификационной работой на актуальную тему, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задачи создания композиционных керамических материалов с использованием грубозернистого техногенного наполнителя на основе моделирования их строения и направленного регулирования эксплуатационных свойств композита, имеющей существенное значение

для науки о композиционных керамических материалах, упрочненных частицами и технологии производства керамических композитов в различных отраслях техники.

Изложены научно-обоснованные технические и технологические разработки в области получения композиционных керамических материалов на основе грубозернистых техногенных наполнителей, имеющие существенное значение для развития страны.

Начальник лаборатории,
лаборатория углеродных
и футеровочных материалов,
ООО «РУСАЛ ИТЦ»,
доктор технических наук,
профессор

16.01.2015
Прошкин

Прошкин Александр Владимирович

Подлинность подписи рецензента подтверждаю:

Генеральный директор ООО «РУСАЛ ИТЦ»

Д.Н.Макаров



Почтовый адрес: 660111 Красноярск, Пограничников 37 стр.1

Тел/факс : 8(391) 256-43-88

E-mail :Proshkindom@yandex.ru