

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Игнатовой Анны Михайловны «Физико-химические закономерности получения и применение литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава из природного и техногенного сырья», представленную к защите на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11– Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность темы

Разработка и применение новых материалов являются важным фактором в решении глобальных экономических проблем, связанных с малоэффективным использованием природных и техногенных ресурсов, недостатком технологий, определяющих лидерство в технике материалов и сохранение конкурентоспособности на мировом рынке. Перспективные материалы помогают снизить себестоимость продукции, организовать гибкое производство в условиях рынка.

Диссертация Игнатовой Анны Михайловны посвящена физико-химическим основам получения новых перспективных литых стеклокристаллических материалов из природного и техногенного сырья, а также разработке методологических принципов обеспечения необходимого уровня функциональных и эстетико-потребительских свойств материалов различного назначения. В диссертации разработана технология получения износостойких, термостойких и бронезащитных литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава, что существенно расширяет область их применения.

Теоретические принципы и существующая практика получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава носят ярко выраженный частный характер и строго ориентированы под конкретный вид сырья или продукции. Актуальность темы определяется отсутствием обобщенных системных принципов и закономерностей формирования литых стеклокристаллических материалов различного функционального назначения с заранее заданным комплексом показателей качества их свойств, а также слишком протяженный срок плановой замены изделий при их экспликации, что приводит к скачкообразному характеру спроса на данную продукцию. Диссертация направлена на решение данной проблемы.

Отдельной проблемой является отсутствие поисковых исследований наличия и пригодности петруггического сырья на территории современной РФ. В свете вышеизложенного, поднимаемая в работе проблема мониторинга сырья с упором на Пермский Край, позволяет в дальнейшем обеспечить сбалансированное освоение минерально-сырьевой базы Пермского Края. Не маловажным аспектом работы является экономическая составляющая, в частности, обеспечение стабилизации доходов при пользовании недрами, с учетом текущих и перспективных потребностей народно-хозяйственного

комплекса. Это в свою очередь будет способствовать ускоренному социально-экономическому развитию Пермского края. Подходы, которые использует автор, учитывают недостатки предшественников и потому носят универсальный характер и применимы в области освоению сырья других территорий.

Необходимо отметить, что научные изыскания в области получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава полифункционального назначения с заданными целевыми свойствами по существу является началом нового перспективного направления неорганического материаловедения. В работе диссертанта впервые предложена и обоснована сферолитно-сетчатая модель структуры литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава.

Таким образом, экспериментально-теоретические исследования по установлению физико-химических закономерностей получения и применение литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава из природного и техногенного сырья с целью реализации научных и практических разработок по получению новой группы материалов в изделиях различного функционального назначения (износостойкость, диссипативность, термостойкость) обладают очевидной научной и прикладной значимостью, а выбранная Анной Михайловной тема диссертационной работы – является весьма актуальной.

Актуальность работы подтверждается грантовой поддержкой Фондом развития малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К.» и поддержкой гранта для молодых кандидатов наук Президента РФ (МК-4399-2014).

Краткая характеристика основного содержания диссертации

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулирована цель и задачи исследований, определена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов в области теории и практики получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава на основе природного и техногенного сырья.

В **первой главе** обобщены и проанализированы имеющиеся в научной литературе сведения в области теории и практики получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава. Показано, что узкая направленность применения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава сдерживает развитие индустрии их производства и обуславливает малую долю на рынке тугоплавких неметаллических силикатных материалов. Обобщенно представлены результаты в области исследования физико-химических аспектов структурообразования литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава. Приведены известные сведения об их функциональных характеристиках и применении, оборудовании для получения расплава и термической обработки изделий, представлена типовая технологическая схема

получения готовых изделий. Указаны сведения об используемых и изученных разновидностях природного и техногенного сырья. В заключении первой главы сформулирована цель и задачи работы.

Во **второй главе** дана информация о химическом составе сырьевых материалов и сырьевых композиций, использованных для получения опытных образцов. Представлены сведения о печах, использованных для получения расплавов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава.

Представлен значительный арсенал современных, стандартных и оригинальных, разработанных автором, методик исследований.

В завершении главы изложена методология научного исследования и рабочая гипотеза, которая легла в основу работы.

Третья глава посвящена всесторонней аналитической и экспериментальной оценке сырья для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава со сферолитной структурой. В частности, для определения химических условий получения пироксеновой структуры были установлены фигуративные точки составов, перечисленных видов сырья на диаграмме $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В совокупности аналитические и экспериментальные подходы позволили диссертанту установить, необходимое содержание оксидных компонентов сырья в следующих диапазонах, мас. %: SiO_2 – 44-48%; Al_2O_3 – 13-17; MgO – 13-16,5; CaO – 11-14. Автором была проведена оценка влияния поверхностно-активных компонентов расплава на вариативность минерального состава и структуру материалов после кристаллизации и затвердевания. Выявлено, что для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава со сферолитной структурой необходимо достижение ионного баланса расплава, выраженного как отношение грамм-ионов поверхностно-активных компонентов, а именно S^{4+} , S^{6+} и P^{5+} к грамм-ионам Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+} ($N_{\text{SP}}/N_{\text{Xme}}$), в диапазоне 0,005-0,01.

В завершении главы предложены рекомендации по составлению сырьевых композиций для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава со сферолитной структурой и алгоритм оценки пригодности сырья.

В **четвертой главе**, рассмотрены физические и химические процессы структурообразования литых стеклокристаллических материалов.

Установлено, что степень кристалличности литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава определяется скоростью сокращения количества жидкой фазы при переохлаждении расплава относительно температуры ликвидуса. При этом автор отмечает, что размер шпинелида зависит от отношений $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ в расплаве, а также от соотношения этих параметров в процессе охлаждения и кристаллизации расплава.

Автор подробно исследует процесс фазообразования в расплавах для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава с точки зрения окислительно-восстановительных условий плавки.

Диссертантом выявлено, что в расплаве при плавлении в электродуговой установке можно выделить четыре характерные зоны. Зоны плавильного пространства включают в себя зону вспененного поверхностного слоя, в ней оксид углерода переходит в диоксид, так же этот слой является переходным для кислорода из атмосферы в расплав. Непосредственно вокруг электрода, условно выделяется зона, в которой интенсивность теплоотвода ниже, а степень ионной диссоциации выше. Расплав, контактирующий со стенками печи, отличается от предшествующей зоны, более интенсивным теплоотводом и как следствие меньшей степенью диссоциации. Характерной зоной для электродугового переплава является подовый слой, в котором концентрируются восстановленное железо и кремний. Зонированность плавильного пространства и градиент условий способствует реализации ионных замещений в расплаве, которые и определяют структурное разнообразие литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава.

В пятой главе приведены исследования морфометрических структурных параметров литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава. Автором сформулирована сферолитно-сетчатая модель структуры материала, которая основана на выделении основных элементов структуры: однослойные кристаллические сферолиты, кристаллические сферолиты с ядром, ядро сферолита и стеклофазы.

В совокупности структура литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава характеризуется индексом сферолита, который определяется отношением толщины пироксеновой прослойки к приведенному диаметру шпинелидного ядра. Отмечено что, индекс сферолита изменяется по мере его роста в расплаве. Автором было установлено, что индекс сферолита коррелируется с толщиной стеклофазной прослойки и с количеством сферолитов в единице объема материала.

Ряд физических свойств литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава автор определил через свойства структурных составляющих.

Исследования закономерности деформации и разрушения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава проведены достаточно полно, а также показано, что все рассмотренные материала обладают анизотропией механических свойств.

Предложен новый подход к идентификации процессов деформации и разрушения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при статических нагрузках, который указывает, что процессы разрушения в литом стеклокристаллическом материале шпинелид-пироксенового состава развиваются при незначительных нагрузках на микроуровне, о чем свидетельствует проявление явления фрактоэмиссии в процессе нагружения образцов. Последующие деформация и разрушение реализуются движением дислокаций внутри сферолита и его ядра, а также ростом магистральной трещины в стеклофазе.

При анализе результатов ударно-волнового воздействия на литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава со

скоростями 200-250 м/с и 2800-3000 м/с выявлено, что с увеличением скорости деформации, последовательность разрушения материала отличается от последовательности разрушения при статических нагрузках, дислокационные процессы при этом уступают место диссипативным, в результате чего деформация локализуется в определённом объеме, в котором кинетическая энергия воздействия приводит к нагреву материала и структурным изменениям.

В **шестой главе** приведены параметры структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава с различными свойствами в концепции сферолитно-сетчатой модели. Разработана усовершенствованная технологическая схема получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава различного функционального назначения и предложены технологические режимы термической обработки отливок для достижения параметров структуры, обеспечивающих требуемый уровень свойств.

Достижение точных размеров изделий из литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава со сложной конфигурацией автор предусматривает обеспечить методом гидроабразивной резки. Так же отмечается, что добиться повышения качества поверхности можно нанесением цветных декоративных, износ- и коррозионностойких покрытий на поверхность изделий.

Представлены результаты экспериментальной оценки влияния угла наклона поверхности рельефа изделий из литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава на их баллистические характеристики. Установлено, что угол наклона поверхности рельефа бронезащитных элементов из литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава увеличивает их баллистическую стойкость на 10-15%.

В рамках представленной работы был так же поставлен практический эксперимент по оценке взаимодействия кумулятивного заряда и плиты из литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава. Установлено, что при воздействии кумулятивного заряда на поверхность литых стеклокристаллических материалах шпинелид-пироксенового состава не образуется сквозного отверстия, что может быть вызвано особенностью деформационного поведения, заключающимся в скачкообразном изменении структуры под воздействием внешних сил.

При баллистических испытаниях автором обнаружено, что при разрушении пластин из литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава не образуются откольные явления с тыльной стороны, которые характерны для металлов. Откольные явления являются дополнительным поражающим фактором и его отсутствие при воздействии на изделия является значительным преимуществом.

Литые стеклокристаллические материалы шпинелид-пироксенового состава обладают способностью к рассеиванию и поглощению не только энергии механического воздействия, но и электромагнитного излучения, что подтверждено экспериментально.

Полученные данные характеризуют изученный камнелитой материал, как типичный диэлектрик, характеристики которого согласуются с аналогичными показателями радиопоглощающих материалов, данный материал имеет оптимальные экранирующие способности к СВЧ-изучению в диапазоне 8-12 ГГц и может быть использован для экранирования транспортных средств и оборудования в сфере гражданского и промышленного машиностроения.

В заключении сформулированы результаты исследований физико-химических закономерностей получения и применение литого стеклокристаллического материала шпинелид-пироксенового состава со сферолитной структурой и обеспеченным уровнем эксплуатационных характеристик, даны практические рекомендации о дальнейшем развитии теории и практики данного направления.

В конце основного текста диссертации представлены **основные выводы**, которые в полной мере отражают достигнутые в работе результаты.

В работе представлены **приложения** подтверждающие некоторые утверждения и апробацию результатов работы.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Положения, выносимые на защиту, являются доказанными и согласованными как между собой, так и с пунктами научной новизны и практической значимости. Доказанность положений подтверждается теоретическими исследованиями, лабораторными и производственными экспериментами с применением современного оборудования и адекватных методик обработки результатов. Достигнутые результаты не противоречат ни предыдущим исследованиям автора, ни общей научной парадигме. Обоснованность научной новизны и выводов, сформулированных в диссертации, подтверждены апробацией на всероссийских и международных научных конференциях и в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Научные результаты диссертационного исследования могут использоваться в качестве основы для развития теории и практики изучения физико-химических процессов, происходящих при получении и эксплуатации в материалах и изделиях на основе силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и для развития методов оценки морфометрических параметров структурных составляющих неметаллических силикатных тугоплавких материалов для выявления закономерностей, определяющих уровень функциональных свойств материалов

Практические результаты диссертационного исследования могут быть использованы как непосредственно при производстве материалов и изделий различного функционального назначения, так и при освоении нерудного сырья регионов РФ.

Оценка изложения материалов диссертации и автореферата

Диссертация представлена в виде рукописи объемом 368 страниц, что соответствует необходимому объему для диссертаций на соискание ученой степени доктора технических наук. Список цитируемой литературы состоит из 346 источников, автор обращается и к классическим научным трудам, и к наиболее современным изданиям и публикациям. Материалы, представленные в диссертации, сопровождаются рисунками и таблицами, которые наглядно иллюстрируют представленные исследования и их результаты.

Автореферат по своему содержанию соответствует диссертации А.М. Игнатовой и полностью передает ее основную суть. Оформление диссертации и автореферата отвечает требованиям Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, утвержденного приказом ректора ТПУ 93/од от 06.12.2018 г. (dis.tpu.ru) и ГОСТ Р 7.0.11 – 2011.

Замечания по диссертационной работе

По тексту диссертационной работы имеются следующие замечания:

1. на рис. 3.18 представлен алгоритм оценки пригодности сырья для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава, предполагающий присвоение ему соответствующей категории пригодности. На первом этапе этой оценки предлагается отбросить все варианты, не вписывающиеся по коэффициенту кислотности, однако, обоснований этого этапа оценки, как такового не представлено, кроме того автор не отмечает есть ли разница в категорировании природного и техногенного сырья;

2. в таблице 4.1 приведены данные по температуре ликвидуса и величине углового коэффициента наклона кривой, описывающей зависимость величины вязкости расплава от температуры для экспериментальных составов. В тексте дается пояснение о прямой взаимосвязи композиционного состава шихты и величины вязкости расплава. Однако, сама по себе таблица данную взаимосвязь отражает не в полной мере и самостоятельно, без пояснения не очевидна;

3. в разделе 5.5 обсуждается вопрос морфометрических особенностей структурных составляющих литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава различного функционального назначения, в частности, автор уделяет внимание дендритной геометрии стеклофазы с уровнем функциональных свойств. При этом отсутствуют указания о связи этого показателя с индексом сферолита или с другими морфометрическими характеристиками кристаллических составляющих. Хотелось бы узнать мнение автора по наличию и характеру такой взаимосвязи;

4. на рис. 5.37 показана зависимость величины нагрева поверхности образца при ударном сжатии от расположения относительно точки соударения, имеются ссылки на методику, однако, не совсем ясно как были получены эти данные, требуются пояснения со стороны автора;

5. в условиях электродугового плавления в зоне контактов дуги происходит интенсивный разогрев и инконгруэнтное испарение оксидов, в частности монооксида кремния и атомарного кислорода. Это в свою очередь приводит к образованию не стехиометрических соединений и может существенно влиять на свойства конечного продукта. К сожалению, в работе данной проблеме недостаточно уделено внимания;

6. в автореферате и диссертации имеются отдельные некорректные выражения и опечатки, которые не снижают общего хорошего впечатления от работы (автореферат: С. 5;6; диссертация С. 34;49;51;66;84).

Указанные замечания не влияют на положительную оценку диссертационной работы А.М. Игнатовой.

Заключение о соответствии диссертации требованиям положения о порядке присуждения ученых степеней

Диссертация Игнатовой Анны Михайловны на тему «Физико-химические закономерности получения и применение литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава из природного и техногенного сырья» соответствует п.п. 8-12 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, утвержденного приказом ректора ТПУ 93/од от 06.12.2018 г. (dis.tpu.ru) и отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Автор диссертации Игнатова Анна Михайловна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук.

Официальный оппонент:

Профессор, доктор технических наук,
Заведующий секцией Стекла кафедры «Технология стекла и керамики»

Василий Степанович Бессмертный

✓
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Адрес: 308012, Центральный федеральный округ, Белгородская область, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, УК2, кафедра технологии стекла и керамики, каб. 211

раб. тел. т./ф. (4722) 55-41-61, e-mail: vbessmertnyi@mail.ru

Подпись Василия Степановича Бессмертного удостоверяю:



19.09.19