

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

Диссертация представлена в виде рукописи объемом 368 страниц. Она включает введение, шесть глав, заключение, общие выводы, список цитируемой литературы из 346 наименований и приложения. Материалы, представленные в диссертации, сопровождается 145 рисунками и 58 таблицами.

Автореферат диссертации объемом 44 страницы содержит 24 рисунка и 13 таблиц, что в совокупности отражает суть работы в полной мере.

Диссертация хорошо структурирована и подробно изложена. Текст диссертации и автореферата написаны в современном научном стиле.

Названия глав и разделов отражают содержание, главы диссертации находятся в логической взаимосвязи.

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертация Игнатовой Анны Михайловны посвящена вопросу получения новых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава специализированного назначения, а именно износостойким, термостойкими защитным. В диссертации рассматриваются аспекты выбора сырья, составление шихты, процессы плавления, затвердевания и кристаллизации, а также формирования структуры при этих этапах, включая отжиг и другие виды термообработки. Следует отметить, что в работе освещены вопросы промышленной переработки материалов и представлены рекомендации по изготовлению стеклокристаллических изделий из них и их последующей механической обработке, для придания им требуемых форм, в соответствии различным сферам применения.

Указанные вопросы, раскрываемые в диссертации, представляют большое значение для обеспечения длительной работоспособности и безопасности эксплуатации оборудования в различных сферах машиностроения, начиная от дорожного строительства и заканчивая транспортировкой опасных и токсичных материалов. В частности, износостойкие материалы представляют ценность для предприятий горно-обогатительного сектора для защиты оборудования от абразивного износа, термостойкие – для предприятий энергетического сектора, а защитные являются перспективной альтернативой дорогой бронекерамики в сферах гражданского и армейского обеспечения.

Вопросам создания новых материалов с аналогичными функциями посвящено значительное число научных публикаций в открытых источниках отечественной и зарубежной печати, что подтверждает актуальность темы диссертационной работы Игнатовой А.М.

Несмотря на то, что, стеклокристаллические материалы в мире известны и востребованы, некоторые физико-химические закономерности, которые бы обеспечивали заданный уровень свойств материала, через параметры структуры остаются не ясными, а диссертационная работа Анны Михайловны многие аспекты этого вопроса раскрывает.

В диссертации, помимо указанных проблем, решены задачи по разработке критериев выбора и оценки пригодности сырья, определение граничных значений содержания оксидных компонентов в шихтовых композициях для получения литых стеклокристаллических материалов, с новыми составами, указанными в диссертационной работе.

В работе Игнатовой А.М. рассматривается ранее мало освещенный вопрос, а именно, особенности деформации стеклокристаллических материалов при ударно-волновых нагрузках. С учетом востребованности материалов, работающих именно в таких условиях нагружения, очевидность актуальности работы не вызывает сомнений.

Анализ содержания диссертации и её завершенность

Диссертация А.М. Игнатовой является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной автором, результаты исследований, представленных в работе выполнены под четким руководством автора. Поставленные цель и задачи в диссертационной работе раскрыты в полной мере. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

В соответствии с сформулированной темой и целью диссертационной работы, А.М. Игнатовой логично и, по существу, выделены соответствующие основные задачи, соотносящиеся с названиями глав диссертации. Необходимость реализации данных исследований и технических разработок соотносится с современным уровнем науки и техники.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводы и заключения, сформулированных в диссертации

Во введении подробно изложены аспекты, подтверждающие актуальность диссертационного исследования, представлен ретроспективный обзор существующего мирового и отечественного опыта в данном научном направлении, указано соответствие диссертации актуальным задачам на государственном уровне, определены объект и предмет исследования, сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая ценность достигнутых результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В *первой главе*, посвящённой известным аспектам и достижениям в вопросе получения литых стеклокристаллических материалов и каменного литья рассмотрены: характеристики известных разновидностей материалов, сферы их применения, сведения об оборудовании для получения расплава и термической обработки изделий, типовая технологическая схема получения готовых изделий, краткая история отрасли, известные рекомендации к параметрам сырья, основные положения теории и практики, обобщенно представлены результаты в области исследования физико-химических аспектов структурообразования литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава современными авторами и выявлены современные физико-химические и технологические проблемы получения новых литых стеклокристаллических материалов, отвечающих запросам современного времени и потребителя.

Автором в первой главе сформулирована мысль о том, 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.

В заключении первой главы сформулирована цель и задачи работы. Эти основные задачи и их решение, по существу, отражены в названиях, следующих пяти главах диссертации.

Во *второй главе* представлена краткая геолого-минералогическая характеристика природных и техногенных сырьевых материалов, использованных в исследовании, шихтовой и химический состав сырьевых композиций для получения опытных образцов литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава. Представлены данные о параметрах образцов материалов, использованных для получения данных о свойствах материалов в рамках диссертационного исследования. Кратко представлены сведения о плавильных установках для получения расплава, использованных в работе.

Представлены стандартные методики, использованные для установления свойств, полученных материалов и сведения об аттестованных лабораториях, в которых проводили эксперименты. Отдельный раздел главы посвящен специальным и авторским методикам, использованным для регистрации акустической эмиссии, возникающей при деформировании исследованных материалов, регистрации фрактоэмиссии, определения статической и динамической (наносклерометрия) нанотвердости, определения механических свойств и параметров деформации и разрушения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при высокоскоростных нагрузках и баллистических испытаниях, определения стойкости к воздействию кумулятивного заряда, определения способности поглощения электромагнитных излучений, определения их долговечности. В завершении главы изложена методология научного исследования и рабочая гипотеза, заложенная в основу работы.

В *третьей главе* сформулированы физико-химические обоснования, устанавливаемых критериев выбора сырья для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава, на основании которых в качестве материала для практических экспериментов были выбраны габбродолериты Ломовского месторождения (Пермский Край), доменный шлаки от выплавки передельного титано-ванадиевого чугуна (ОАО «Чусовской металлургический завод» - ОАО «ЧМЗ»), диоксид-пироксеновые отходы обогащения железных руд (Качканарский ГОК) и силикатный бой литья и огнеупоров (ОАО «Первоуральский завод горного оборудования» - ОАО «ПЗГО»).

Критерии, выдвинутые автором, дополняют существующие требования к сырью, не противореча им и позволяют производить категорирование сырья по степени пригодности.

Важно, что автор впервые рассматривает аспект формирования сферолитной структурой за счет заданного уровня ионного баланса расплава, выраженного как отношение грамм-ионов серы и фосфора к грамм-ионам алюминия, железа, ванадия и хрома.

На этом же принципе предложены рекомендации по составлению сырьевых композиций для получения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава со сферолитной структурой.

В третьей главе автор подтверждает первое положение, выносимое на защиту, аргументируются и подтверждаются: п.п. 1 и 7 научной новизны, п. 1 теоретической значимости, п. 1 практической значимости.

В *четвертой главе*, рассмотрены физические и химические механизмы, обеспечивающие формирование структурных составляющих и их рост в процессе затвердевания и кристаллизации расплава.

Процессы, которые определяют последовательность структурообразования литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава автор разделяет следующим образом: кристаллизация основных составляющих и затвердевание стекло-фазы.

Наибольшее внимание в главе уделено процессу формирования кристаллических составляющих в форме сферолитов. Отмечается, что формирование сферолитной оболочки является эпитаксиальным, из чего автор приходит к заключению, что показатель скорость образования центров кристаллизации является более универсальным, чем скорость роста, поскольку первое зависит от ионного баланса расплава, а не от температурных режимов. В этой главе представлены некоторые графические зависимости, характеризующие показатель скорости зародышеобразования в зависимости от физико-химических параметров расплава.

Поскольку рост эпитаксиальный, площадь поверхности фазы зародыша – шпинелида, определяет размер второй фазы образующей сферолит - пироксена. Ионный баланс, упомянутый ранее в третьей главе, влияет на скорость протекания реакций шпинелидообразования.

Переходя к практическим аспектам, автор указывает, что в плавильном пространстве выделяется 4 характерных зоны: поверхностный слой,

вспененный при заданных условиях плавления, зоны пристеночные и донные, отличающиеся наличием контакта с подиной и зона в поле электрода.

Автор отмечает, что формирование состава фаз объясняется характером реакций замещения, а наличие в расплаве кремнекислородных групп различной сложности и металлических ионов обеспечивают значительную вариативность состава.

В четвертой главе автор подтверждает второе положение, выносимое на защиту, аргументируются и подтверждаются: п.п. 2 и 4 научной новизны и п. 2 теоретической значимости.

В *пятой главе* представлены результаты исследований, которые позволяют Игнатовой А.М. сформулировать сферолитно-сетчатую модель строения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава. В рамках этой модели, соотношение шпинелида и пироксена в сферолите характеризуется индексом сферолита, который определяется отношением толщины пироксеновой прослойки к приведенному диаметру шпинелидного ядра. По мере роста сферолита его индекс естественно меняется. Характер изменения индекса сферолита зависит от ионного баланса расплава, что связывает доводы автора с предыдущими результатами.

Свойства составляющих сферолитов, были определены методом наноиндентирования. Эти данные были использованы при интерпретации поведения материала при различных статических и ударно-волновых нагрузках.

Однако, наибольший интерес представляют сведения о поведении литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава при ударно-волновых нагрузках, поскольку раньше этот вопрос не освещался. Согласно аргументам диссертанта деформация происходит в условиях локализации сжимающих нагрузок в ограниченном объеме материала в месте удара, что приводит к возникновению растягивающих напряжений на границе этого локального объема, затем переходит в сжатие основного элемента структуры – сферолита, в результате чего происходит фрагментация ядра сферолита с нарушением химических связей и выделением тепла, возникающие при этом напряжения приводят к фрагментации аморфной прослойки с образованием мелкодисперсных частиц.

Впервые не только установлена способность данных материалов рассеивать механическую энергию удара, но и предложены подходы к ее прогнозированию, наряду с прогнозированием износостойкости. Факторами обеспечения данного свойства является скорость звука в материале, которая в свою очередь определяет объем фрагментирующегося материала, который и рассеивает энергию удара. Таким образом, можно зная условия удара назначить габариты изделия, которые обеспечат выполнение его защитной функции от ударного содействия.

Отличительной чертой модели структуры литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава предложенной диссертантом, является, то, что учитывается дендритная геометрия стеклофазы. Согласно исследованиям Игнатовой А.М., разветвлённость стеклофазы влияет на свойства материала, не меньше чем параметры сферолитов, тенденция такова, что чем ветвистее стеклофаза тем больше механической энергии структура может поглотить и тем выше диссипативные характеристики.

Примечательно, что предложенная модель показывает, что индекс сферолита коррелируется с толщиной прослойки стекло-фазы и с количеством сферолитов в единице объема материала.

В пятой главе автор подтверждает третье, четвертое и пятое положения, выносимые на защиту, аргументируются и подтверждаются: п.п. 3,4,5,6 и 8 научной новизны, п. 3 и 4 теоретической значимости.

В шестой главе представлена подробная схема технологического процесса получения литых стеклокристаллических изделий, которая представляет собой непрерывный производственный цикл, включающий подготовку литейных форм, их заливку и термическую обработку изделий.

Необходимым условием достижения заданных структурных параметров является не только соблюдение условий достижения сферолитной структуры, но и режимов термической обработки. Подробно назначение режимов рассматривается в тексте диссертации, в автореферате они представлены в виде графических зависимостей.

Самое главное, что в шестой главе представлены новые возможности применения литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава, которые предложены впервые и обоснованы в диссертационной работе.

В работе впервые установлена способность изучаемого материала поглощать и отражать излучения СВЧ-диапазона. Это означает, что износостойкие и диссипирующие разновидности этого материала вполне могут рассматриваться как элементы комплексной транспортной защиты, от механического и электромагнитного воздействия, данные разработки заявлены и одобрены как интеллектуальная собственность.

Выявленные характеристики материала указывают на его применимость для защиты не только наземного, но и воздушного транспорта. Малоизвестным и редко используемым свойством материала является способность поглощать радиоактивное излучение. В сочетании с достигнутыми результатами по механической прочности и ее прогнозирования были сформулированы новые идеи и конструкции контейнеров для хранения опасных отходов, в настоящее время на данные изделия получены соответствующие патенты.

Особого внимания заслуживают испытания, проведенные по определению пулестойкости изделий из литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава. Совместные полевые и лабораторные эксперименты проведённые в Перми и Санкт-Петербурге на

базе НПО «Специальные материалы» позволили установить, что опытные изделия способны нейтрализовать воздействие огнестрельного оружия, вплоть до наивысшего 6А класса защиты.

Наконец была установлена способность материалов останавливать действие кумулятивного заряда. Размывание поражающего элемента, в данном случае струи нейтрализуется за счет особенностей механизмов деформации и разрушения материала, неоднородность структуры с резким падением показателей свойств на границе стеклофазы обеспечивает многократный рикошет струи, что и приводит к ее размытию.

В шестой главе автор аргументируются и подтверждаются п. 2-4 практической значимости.

Соответствие содержания автореферата основным целям и выводам диссертации, оценка качества оформления автореферата

По своему содержанию автореферат диссертации А.М. Игнатовой в полной мере соответствует основным положениям и выводам диссертации и оформлен на достаточно качественном уровне.

Оценка качества оформления диссертации

Диссертация «Физико-химические закономерности получения и применение литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава из природного и техногенного сырья» оформлена А.М. Игнатовой в соответствии с ГОСТ Р 7.0.11 – 2011, на высоком профессиональном уровне как по содержанию, так и иллюстративном наполнению.

Замечания по диссертации и автореферату

1. В первой главе диссертации неоднократно отмечается, что структура отливок из литых стеклокристаллических материалов, отличается неоднородностью, в особенности в зонах интенсивного теплообмена. Но в рекомендации, представленных в главах 5 и 6, степень однородности структуры не оговаривается. Необходимо дать пояснения о том, как оценивалась однородность и каким образом учитывалась при интерпретации результатов.
2. Во второй главе диссертации автор рассматривает сырьевые материалы природного и техногенного происхождения, такие как доменный шлак, отходы обогащения, пироксеновые отходы и др., но ни в диссертации, ни в автореферате нет пояснений, каким образом контролировалось постоянство состава данного техногенного сырья, что для техногенных отходов всегда является сложным вопросом, а также каким образом отбирались и усреднялись пробы данных видов сырья.
3. В третьей главе и автореферате приведена таблица 2, содержащая характеристики природного сырья. Но ни в автореферате, ни в тексте диссертации не приведен хотя бы пример расчета вязкости какого - либо из сырьевых материалов в интервале 1200 -1500⁰С, приведены

- только значения. Следовало бы показать пример расчета, а также пояснить интересную особенность, почему пироксеновые отходы, отличающиеся более низкими температурами вязко-подвижного состояния и растекания (1257°C и 1290°C соответственно) по сравнению с отходами обогащения (1289°C и 1356°C соответственно), вместе в данном температурном интервале вместе с тем отличаются значительно высокими показаниями вязкости : пироксеновые отходы $23,23 - 132,80 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а отходы обогащения $10,76-41,01 \text{ Па}\cdot\text{с}$.
4. В четвертой главе диссертации достаточно подробно рассматривается исследование вязкости расплавов из природного и техногенного сырья, отмечается, что расчеты вязкости произведены по методу Э.С. Персикова, но несомненный научный интерес представляет применение данного метода к таким сложным и неоднозначным системам. Однозначно, следовало бы показать, как был применен метод Э.С. Персикова, привести пример расчета, так как на данных расчетах строятся основные научные заключения четвертой главы.
 5. Не ясно на основании каких экспериментальных и теоретических исследований пятой главы, приведено уравнение (3) автореферата, выражающее зависимость величины прочности на сжатие от размера сферолитов в структуре, на основании чего предложены коэффициенты уравнения, а также каким образом проверялась его адекватность, так как в диссертации данные об этом также отсутствуют.
 6. В пятой главе на стр. 204 представлена 5.15, содержащая значения средней скорости роста трещин в результате ударного разрушения литого стеклокристаллического материала, но во второй главе диссертации, среди описания прочих методик, методика расчета показателя скорости роста трещин почему-то не рассмотрена.
 7. Многие выводы автор формулирует, опираясь на сферлитно-сетчатую модель структуры и ее сопоставление с реальными показателями структурных составляющих, также она утверждает, что формирование сферолитов из кристаллических структурных составляющих, соответствующей указанной модели обеспечивается термодинамическими параметрами затвердевания и кристаллизации, это сомнений не вызывает, но опять же не ясно, как термодинамические параметры соотносятся с параметрами стекло-фазы.

Заключение о соответствии диссертации требованиям положения о порядке присуждения ученой степени

Считаю, что диссертация Игнатовой Анны Михайловны на тему «Физико-химические закономерности получения и применение литых стеклокристаллических материалов шпинелид-пироксенового состава из природного и техногенного сырья» отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям по специальности 05.17.11 – Технология

силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, и полностью 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), а автор диссертации заслуживает присуждения ему степени доктора технических наук.

Официальный оппонент:

Заведующая кафедрой
«Общая химия и технология силикатов»
ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова»,
доктор технических наук
(специальность 05.17.11 – Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов), профессор

А

Елена Альфредовна Яценко

Адрес 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск,
ул. Просвещения 132, ЮРГПУ(НПИ)
Телефон: 8 (863)5-25-51-35
E-mail: e_yatsenko@mail.ru

Подпись Яценко Елены Альфредовны заверяю:

Ученый секретарь Совета вуза



Н.Н. Холодкова

24.09.19