ОТЗЫВ

официального оппонента Плетнева Петра Михайловича на диссертационную работу Яковлевой Ольги Владимировны **«Влияние состава поверхности глин на структурообразование и реологические свойства шликеров»**, представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Содержание диссертационной работы изложено на 118 страницах машинописного текста, включая 35 рисунков, 25 таблиц и 3 Приложения. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературных источников из 129 наименований.

Актуальность темы диссертации

Технология получения крупногабаритных, сложной конфигурации керамических изделий с применением водных глинистых шликеров в гипсовые формы в настоящее время сохраняет востребованность и широкое использование в керамической отрасли. Несмотря на вековую историю технологии и многочисленные исследования системы «глина-вода», на многие вопросы по получению водных глинистых шликеров с необходимыми литьевыми свойствами нет ответов из-за многофакторного влияния на систему, как самой природы глинистого сырья, так и вводимых современных добавок (электролитов, супердиспергаторов и т.д.) в шликер.

В то же время современная аналитическая база позволяет глубже вскрыть механизмы протекающих физико-химических процессов на границах: минеральная частица – молекулы воды; адсорбированный слой воды на частице – молекулы вводимых добавок, в том числе обменные процессы.

В связи с этим научная важность и актуальность выполненного настоящего исследования, посвященного изучению элементного состава поверхностного слоя глин разной природы на структурообразование и реологические свойства шликеров, не вызывает сомнения.

Актуальность работы продиктована также практической необходимостью импортозамещения: заменой глинистого сырья с Украины на местную сырьевую базу.

Научная новизна работы, сформулированная соискателем в трех пунктах, в целом соответствует полученным научным результатам и состоит в установлении элементного состава поверхностного слоя (толщиной – 50 Å) частиц глинистых материалов разной кристаллохимической и минералогической природы (каолинито-гидрослюдистой, монтмориллонитовой и каолинито-монтмориллонитовой). Показано, что содержание основных элементов (кислорода, кремния и алюминия) находится в определенном соответствии с химическим составом пород. В

Вх. №05-19/1-507
04.12.19 г.

тоже время распределения примесных атомов кальция, железа, щелочных элементов на поверхности и в объеме частицы для разных пород глины различно. Для каолинито-гидрослюдистой и каолинито-монтмориллонитовой глин характерно повышенное содержание кальция на поверхности, чем в объеме частицы. Обратное распределение выявлено для атомов щелочных элементов. Содержание атомов кальция на поверхности частиц монтмориллонитовой глины в два раза превышает количество атомов этого элемента для каолинито-гидрослюдистой и каолинито-монтмориллонитовой глин.

К важному научному факту следует отнести установление характера течения водного шликера для разных пород глин без введения и с введением комплексного электролита. Показано, что структура шликера может изменяться от реопексного вида (без электролита) до реопексно-тиксотропного или дилатантного в зависимости от концентрации вводимого электролита.

Установленные научные факты важны как для выявления механизма взаимодействия минеральной частицы (глины) с дисперсионной средой (водой) без или с наличием электролитов, так и для проектирования состава шликеров с необходимыми реологическими свойствами при получении керамических изделий по технологии литья в гипсовой форме.

Теоретическая значимость выполненного исследования, прежде всего, заключается в развитии представлений о протекающих обменных процессах на поверхности частиц дисперсной среды (глин разной кристаллохимической природы) с дисперсионной водной средой с наличием и без электролитов.

В частности, показано, что повышенная концентрация катионов Ca^{2+} на поверхности монтмориллонитовой глины значительно затрудняет обмен на Na^{+} электролита и соответствующий ему переход рыхлосвязанной воды из диффузного в слой свободной воды, что не приводит к разжижению суспензии.

Практическая значимость работы состоит:

1. Разработан ряд составов керамики на основе отечественной сырьевой базы с существенной (до 60-70 мас.%) заменой импортной глины «Веско-Прима» (Украина);
2. Предложен рациональный состав керамики с преимущественным содержанием отечественной глины и технология получения керамических изделий для реализации на производственной площадке ОАО «Керамика», г. Глазов;
3. Выданы рекомендации по использованию комплексного электролита для получения водных глинистых шликеров с высокими реологическими свойствами.

Обоснованность, достоверность основных результатов и выводов диссертации определяется значительным объемом корректно выполненных экспериментов, обстоятельным анализом полученных результатов и

соответствием общим научным положениям по процессам получения водных глинистых шликеров.

Аналитическая база исследований базировалась на применении инструментальных, стандартизованных физико-химических методов исследования структуры и свойств, в том числе рентгенофазовый, термический анализы, растровая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, контроля вязкости, плотности, коэффициента загустеваемости, водоотдачи и др.

Результаты работы достаточно широко опубликованы в научной печати (12 научных работ), в том числе: 7 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, из них 4 статьи в зарубежных изданиях, индексируемых в базе данных Scopus, обсуждены и доложены на различных конференциях Международного и Всероссийского уровня.

Общая характеристика работы

Во введении обоснована актуальность, изложена степень разработанности темы, представлены объекты и предмет исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, методология и методы анализа, приведены положения, выносимые на защиту, сведения об апробации и личном вкладе соискателя выполненной работы.

В первой главе соискателем проведен анализ информационных источников, посвященных современному представлению о структуре глинистых минералов, и ее влияние на технологические свойства водных шликеров. В результате анализа литературных данных, в том числе и зарубежных, соискателем сформулирована рабочая гипотеза, ставшая методологической основой для проведения исследований.

Во второй главе приведены характеристики сырьевых материалов (глин разной природы и месторождений, нефелин-сиенита и кварцевого песка), как объектов исследования. Представлен комплекс используемых физико-химических методов анализа (РФА, РФЭС, РЭМ, ДТА), гостированные методики контроля технологических свойств: скорости набора массы на поверхности гипсовых форм, скорости влагоотдачи, вязкости шликера.

Третья глава диссертации наиболее информативна по результатам физико-химического исследования глинистого сырья с различным кристаллохимическим строением и минералогическим составом. Показано, что в природном состоянии исследуемые глины имеют полиминеральный состав: глина месторождения «Веско-Прима» (Украина) в основном состоит из каолинита и гидрослюды; глины отечественных месторождений включают «Нижне-Увельская» (месторождение Челябинская область) – каолинит и монтмориллонит; «Ярская» – монтмориллонит, для последней глины характерно значительное содержание анортита и кальцита. Все типы глин в природном состоянии содержат заметное количество (от 11,0 до 26,0 мас.%) кремнезема. Для отечественных глин содержание кремнезема в два раза больше, чем у глины «Веско-Прима».

Различие по минералогическому составу глин разных месторождений находит отражение при нагреве до 1100°С. В интервале температур 950 - 1100°С глина «Веско-Прима» претерпевает фазовые преобразования с фиксируемыми соединениями типа мусковита и муллита. Для отечественных глин эти процессы сдвинуты в сторону повышенных температур, для «Ярской» глины характерно образование анортита, при этом спекание ее затруднено.

Важные научные результаты полученны при исследовании элементного состава поверхности глинистых частиц с применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установленное содержание основных элементов (кислорода, алюминия, кремния) на поверхности частиц и заметное различие для глин разной природы может быть одним из показателей их активности при взаимодействии с дисперсионной средой – водой. Повышенное содержание катионов Ca^{2+} на поверхности частиц для монтмориллонитовой глины («Ярская») позволяет интерпретировать процесс ионного обмена при введении в водную суспензию электролита, при этом отмечается также важная роль особенностей кристаллохимического строения минералов – каолинита и монтмориллонита на процессы ионного обмена. Анализом зафиксировано, что катионы железа сосредоточены в основном в объеме частицы, содержание атомов щелочных элементов в объеме значительно превышает, чем на поверхности частиц.

Полученная информация по распределению составляющих элементов на поверхности и в объеме глинистых частиц позволяет спрогнозировать процессы ионного обмена с катионами электролита и взаимодействие глин разной природы с дисперсионной средой-водой.

В этой главе важным в теоретическом и практическом (технология изготовления керамических изделий методом шликерного литья) плане являются данные по изучению реологических свойств водных шликеров с применением электролитов. Установлено, что характер течения шликеров (структурные особенности) кардинально изменяются при введении электролита и зависит от его концентрации. Для глинистых водных шликеров (без электролита) характерен реопексный тип структуры не зависимо от природы глины, а в присутствии электролита шликер приобретает реопексно-тиксотропное состояние, которое при увеличении концентрации электролита переходит в дилатантное состояние. Найдено, что оптимальное содержание электролита должно соответствовать промежуточному состоянию системы, когда реопексное состояние исчезает, а дилатантное не проявляется.

Безусловно, эти выявленные изменения характера течения шликеров имеют важные значения для обеспечения высокой технологичности и стабильности при производстве керамических изделий по исследуемой технологии.

Четвертая глава посвящена разработке составов и технологии получения керамических изделий с использованием полученных результатов в гл. 2, 3 и решению важной практической задачи – замену импортной глины

(Украина) на отечественное сырье. Представлены составы, режимы, технологические схемы и свойства готовых изделий на основе отечественного сырья, которые по качеству не уступают изделиям на основе импортной глины, при этом значительно достигается снижение финансовых расходов на сырьевые материалы.

В целом диссертация Яковлевой О.В. представляет собой научно-обоснованное решение важной научно-технической задачи по установлению влияния элементного состава на поверхности частиц глин разной природы и вводимого электролита на структурообразование и реологические свойства водных шликеров. На основании полученных научных результатов разработаны составы и технология получения майоликовой керамики с преимущественным применением отечественного сырья взамен импортной глины «Веско-Прима» (Украина).

Представленное «Заключение» по работе соответствует полученным результатам исследования и охватывает все разделы диссертации. Ее научные и практические достижения обоснованы и носят конкретный характер.

Содержание автореферата соответствует материалам, изложенным в диссертационной работе, при одновременном сохранении структурного построения.

Текст диссертации Яковлевой О.В. написан грамотно и лаконично, с четкой графической и табличной иллюстрацией экспериментальных данных.

Публикации по теме диссертации полно освещают содержание выполненной работы и основные ее результаты.

При общей положительной оценке имеется **ряд замечаний и рекомендаций:**

1. Интерпретируя результаты ДТА, РФА глинистых материалов разной природы при нагревании до 1100°С, соискатель допускает образование муллита для глин «Веско-Прима» (Украина) и Нижне-Увельской, что противоречит температуре (≥ 1300°С) термодинамической устойчивости данной фазы. Надо полагать, что наблюдаемые экзоэффекты при температуре 950-960°С и дифракционные максимумы отражают появление муллитоподобных образований, которые при дальнейшем повышении температуры (за пределы 1300°С) обеспечивают «созревание» муллитовой фазы.

2. Представляя физико-технические свойства керамических изделий на основе местного сырья, целесообразно было представить сравнительную таблицу свойств и структуры керамики опытных составов и заводского состава на основе импортной глины, при этом микроструктуру спеченной керамики иллюстрировать в виде микрофотографий.

3. Представленные основные результаты выполненного исследования в диссертации и в автореферате в форме «Заключения» необходимо было сформулировать в виде «Основные выводы».

4. По тексту диссертации имеются неудачные определения, например, «физико-керамические свойства» стр. 42. Правильно – физико-технические свойства. К сожалению, в перечне собственных источников нет заявок или патентов на разработанные составы и технологии получения керамических изделий на основе местного сырья.

Сделанные замечания не имеют принципиального характера.

Заключение

Представленная диссертационная работа Яковлевой Ольги Владимировны на тему **«Влияние состава поверхности глин на структурообразование и реологические свойства шликеров»** является самостоятельной, завершенной научно-квалификационной работой. На основании выполненных автором исследований в диссертации сформулированы и научно обоснованы решения, обеспечивающие оптимизацию состава, реологических и технологических свойств керамических шликеров с учетом минерального состава глин. Считаю, что диссертационная работа соответствует требованиям, установленным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, **Яковлева Ольга Владимировна**, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:
доктор технических наук
(научная специальность 05.17.11 – Технология
силикатных и тугоплавких неметаллических материалов),
профессор, профессор кафедры «Физика»
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный
университет путей сообщения» Плетнев П.М.

25.11.2019г.

630049, г. Новосибирск, ул. Д. Ковальчук, 191
Телефон: +7 383 328-04-70
E-mail: public@stu.ru
Телефон: +7 383 328-02-75
E-mail: PletnevPM@stu.ru

Подпись Плетнева Петра Михайловича заверяю

Начальник отдела делопроизводства Третьякова О.А.