

ОТЗЫВ

официального оппонента **Косенко Надежды Федоровны**
о диссертационной работе **Северенковой Валерии Васильевны** на тему:
**«Модифицирование вяжущих материалов на основе сульфата кальция
пластифицирующими добавками для применения
в керамической промышленности»**, представленную на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности
2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

На отзыв представлена диссертация объемом 139 страниц машинописного текста, содержащая 51 рисунок, 21 таблицу, список литературы из 131 источника, и автореферат.

Актуальность работы

Шликерное литье в гипсовые пористые формы является одним из распространенных способов формования керамических изделий – как тонкостенных простых форм, так толстостенных крупногабаритных. Среди формовочных материалов гипс по-прежнему занимает лидирующие позиции благодаря его доступности, экономичности, способности отлично воспроизводить контуры изделий даже с самым сложным профилем, вполне удовлетворительным прочностью и водопоглощающей способности. Известно, что гипсовые материалы, модифицированные пластифицированными добавками, обладают лучшими свойствами, однако это направление остается сравнительно малоизученным. В связи с этим поиск новых эффективных методов повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик формовочного материала, которому посвящена рассматриваемая работа, безусловно, является актуальным.

Целью исследования являлось получение гипсового материала на основе сульфата кальция, модифицированного пластифицирующими добавками, для изготовления пористых форм с повышенными эксплуатационными характеристиками, используемых в керамической промышленности.

Диссертантом успешно выполнены поставленные в работе задачи, связанные с определением оптимальных параметров изготовления крупногабаритных пористых форм из смешанных гипсовых вяжущих для достижения высокого качества получаемых в них керамических изделий. Определить оптимальный состав модифицированной формовочной смеси для эффективного применения в керамической промышленности с целью изготовления пористых форм с высокой обрабатываемостью.

Научная новизна работы

Автором разработаны принципы получения прочных гипсовых материалов, применяемых в изготовлении пористых форм для литья керамических заготовок из водных шликеров, заключающиеся в использовании смеси вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция и модифицировании их пластифицирующими добавками на меламинформальдегидной или поликарбоксилатной основе. Установлено, что максимальную водоредуцирующую способность при минимальной концентрации проявляют пластифицирующие добавки поликарбоксилатного типа, содержащие в структуре молекул полимера гидроксильные группы; этим обуславливается эффективность их действия и высокая прочность материала, полученного в системах на основе сульфата кальция.

Теоретическая и практическая значимость работы

Предложены оптимальные технологические параметры процесса изготовления крупногабаритных гипсовых форм для литья керамических изделий, включая температуру воды затворения, время засыпки гипса в воду, время выдержки и перемешивания смеси, оптимальные концентрации пластифицирующих добавок на меламинформальдегидной и поликарбоксилатной основе. Указанные параметры позволяют получить качественную рабочую поверхность и стабильность свойств изготавливаемых пористых форм. Показано, что наилучшими свойствами обладают гипсовые материалы, полученные из смеси полугидратов сульфата кальция α - и β -модификаций, взятых в соотношении 60:40, модифицированных пластифицирующей добавкой на поликарбоксилатной основе, введенной в смесь полугидратов сульфата кальция в количестве до 0,1 мас. %.

Получен патент на изобретение №2796118 «Способ изготовления гипсовых форм для литья керамических изделий» (заявка №2022127947 от 28.10.2022 г.).

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных инструментальных методов исследования и стандартных испытаний, соответствующих поставленным целям и задачам. Противоречия сформулированных положений с современными концепциями химии и технологии отсутствуют. Подтверждением достоверности может служить публикация статей в рецензируемых журналах, а также представление результатов на конференциях различного уровня.

Общая характеристика диссертационной работы

Работа В.В. Северенковой имеет традиционную структуру и состоит из введения, 6 глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов – главы 3–6), заключения и списка цитируемой литературы.

В обзоре литературы (глава 1) автор рассмотрела современное состояние вопроса применения гипсовых материалов в керамической промышленности, подобрав и проанализировав источники, в которых рассмотрены основные характеристики различных форм сульфата кальция, их гидратацию и твердение. Описаны основные требования, предъявляемые к гипсовым формам для литья керамических изделий, а также способы улучшения их свойств. Сделанные по аналитическому обзору выводы логически привели к постановке цели и задач работы.

Исходные материалы и методы исследования описаны в главе 2.

Основные результаты исследования и их обсуждение изложены в главах 3–6.

3 глава посвящена подбору технологических параметров (температуры воды затворения и времени перемешивания массы) изготовления гипсовых форм. Установленные параметры позволили существенно сократить число дефектов в виде раковин на рабочей поверхности формы, а значит увеличить срок их службы.

Поскольку формовочный гипс составлен α - и β -полугидратами, логичным было исследовать важнейшие свойства (нормальную плотность, сроки схватывания, прочность, водопоглощение, пористость) их смесей в различном соотношении (глава 4). Рассмотрены также их структурные особенности. Это позволило получить прочный материал, в котором при гидратации образуется совокупность сплетающихся крупных и мелких кристаллов, обеспечивающих развитую пористую структуру с повышенным капиллярным водопоглощением, что является важным показателем материала, используемого для изготовления форм в керамической промышленности.

Доказана эффективность применения пластифицирующих добавок на меламинформальдегидной и поликарбоксилатной основе в гипсовой системе, основанной на смешанном вяжущем из α - и β -полугидратов сульфата кальция (глава 5). Установлено, что наиболее эффективными добавками, обеспечивающими при минимальной концентрации (0,1-0,2 мас. %) максимальное водопонижение (до 25-40 %) и увеличение прочности материала (в 1,5-2 раза), являются пластификаторы поликарбоксилатного типа, основанные на комбинации сложных эфиров и карбоновых кислот, т.е. содержащие в структуре боковой цепи гидроксильные группы.

Комплексная оценка результатов экспериментальных данных о прочности, сроках схватывания, пористости и кинетике набора керамической массы (глава 6) показала, что наилучшими свойствами обладает материал, полученный из смеси вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция, взятых в соотношении 60:40, и модифи-

цированный поликарбоксилатной добавкой в количестве до 0,1 мас. %. Выбранный состав формовочной смеси можно использовать для изготовления форм, предназначенных для литья крупногабаритных керамических заготовок, с целью повышения их эксплуатационных характеристик. Указанная формовочная смесь позволила продлить срок службы форм до 2 раз, а также снизить градиент разности пористости форм по высоте, что повысило качество изготавливаемой керамической продукции.

Заключение содержит основные выводы по работе, в которых суммированы важнейшие достижения диссертанта, а также рекомендации по использованию результатов диссертации.

Список литературы содержит 131 источник, свыше 30 % которых изданы, начиная с 2000 г.

Таким образом, в диссертации получены результаты, имеющие существенное значение в области технологии изделий на основе гипсовых вяжущих материалов. Представленные в диссертационной работе данные обладают новизной. Результаты соответствуют поставленной цели и задачам; тема диссертации соответствует заявленной специальности.

Работа В.В. Северенковой содержит много фактического и иллюстративного материала. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. По материалам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 3 статьи в научных рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК, 1 статья в журнале, входящем в международные цитатно-аналитические базы. Все работы относятся к специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов в журналах, Получен 1 патент РФ.

Основные положения диссертационной работы апробированы в выступлениях на различных международных и всероссийских научных конференциях.

Вопросы и замечания по диссертационной работе:

1. Микроструктуры исходных α - и β -полугидратов (рис. 2.1) практически идентичны, пористость α -формы даже кажется большей. Как понять фразу "Внутри крупных пор наблюдаются поры меньшего размера" (табл. 2.2) в характеристике β -ПГ? В экспериментальной части не указано, в каких пределах брали соотношение между α - и β -формами ПГ для изготовления форм.

2. Меламинформальдегидные и поликарбоксилатные пластификаторы – не единственные группы ПАВ, которые можно использовать в технологии гипсовых вяжущих. По какой причине автор выбрала именно их?

3. Желательно было бы представить фотографии поверхности изделий, полученных в гипсовых формах одинакового состава, не содержащих и содержащих пластификаторы в оптимальном количестве, а также гипсовой поверхности форм с добавкой и без нее после одинакового количества отливок.

4. Данные по результатам формования керамических заготовок, приведенные в табл. 6.4, не совсем корректно сравнивать. Приведены данные для чистого α -полугидрата и смеси α - и β -полугидратов с добавкой пластификатора. Представляет интерес сравнить результаты для форм одинакового модификационного состава с добавкой и без нее.

5. По какой причине для изучения набора образцов был выбран шликер кварцевого стекла?

6. По оформлению работы: Список сокращений и условных обозначений лучше давать в начале, а не в конце текста. Не может быть в структуре текста подраздела 3.1, если нет пункта 3.2. Термин *окись* (с. 34) является устаревшим. Завышена точность значений водопоглощения (4 значащих цифры в табл. 5.2). В методике приготовления теста для крупногабаритных форм (п. 2.2.1) указана температура воды затворения 18–20 °С, тогда как в заключении оптимальной температурой воды назван диапазон 10–20 °С. В п. 2 заключения утверждается, что для изготовления крупногабаритных пористых форм целесообразным является использование формовочной смеси, содержащей более 60 % α -полугидрата сульфата кальция, а строкой ниже оптимальным составом признано вяжущее, состоящее из 60 % α - и 40 % β -полугидрата. Имеются немногочисленные опечатки.

Вместе с тем, указанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация В.В. Северенковой представляет собой завершенное исследование, направленное на решение актуальной задачи.

Заключение по работе

Диссертационная работа Валерии Васильевны Северенковой на тему: «Модифицирование вяжущих материалов на основе сульфата кальция пластифицирующими добавками для применения в керамической промышленности» является научно-квалификационной работой, в которой установлены закономерности формирования пористых форм с повышенными эксплуатационными характеристиками, внося тем самым значительный вклад в развитие технологии вяжущих материалов и изделий на их основе.

Диссертационная работа соответствует пунктам 1–3 паспорта специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов (технические науки).

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в последней редакции), выдвигаемым к работам, представленным на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Таким образом, диссертационная работа, представленная к защите Валерией Васильевной Северенковой, имеет новизну и практическую значимость, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:  Н.Ф. Косенко
01.09.2023 г.

Косенко Надежда Федоровна

доктор технических наук по специальности

02.00.04 – физическая химия, технические науки, профессор;

профессор кафедры технологии керамики и электрохимических производств

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

Адрес: 153000, г. Иваново, Шереметевский просп., 7

Тел.: 8(4932)30-73-46, д. 2-41. Факс: 8(4932)30-18-14.

e-mail: httnism@isuct.ru, nfkosenko@gmail.com

Веб-сайт: <http://isuct.ru>

Подпись официального оппонента Косенко Н.Ф. заверяю:

Ученый секретарь



А.А. Хомякова