



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, тел.: +7 (343) 375-45-07
контакт-центр: +7 (343) 375-44-44, 8-800-100-50-44 (звонок бесплатный)
e-mail: rector@urfu.ru, www.urfu.ru
ОКПО 02069208, ОГРН 1026604939855, ИНН/КПП 6660003190/667001001

04.02.2025 № 01.09-04/44
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке,
д.ф.-м.н., доцент


А.В. Германенко
2025 г.


ОТЗЫВ

ведущей организацией

на диссертационную работу Суворова Дмитрия Сергеевича
«Исследование влияния добавок наноразмерных оксидов на структурные, физико-механические и эксплуатационные характеристики огнеупорных материалов»,
представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.17. Материаловедение

Актуальность темы диссертационной работы

Металлургическая промышленность является ключевым потребителем огнеупорных материалов, среди которых особое место занимают огнеупоры на основе алюминатно-кальциевого цемента (АКЦ). Актуальной научно-технической задачей диссертационного исследования Суворова Д.С. является разработка методов, направленных на улучшение качества огнеупорной продукции за счет снижения пористости и повышения эксплуатационных характеристик, таких как прочность, термическая стойкость и шлакоустойчивость. Решение этой задачи способствует увеличению срока службы огнеупорных изделий и повышению экономической эффективности производства. Одним из перспективных направлений является введение наноразмерных добавок, таких как диоксид кремния и оксид графена. Однако механизмы их воздействия на структуру и свойства цементного камня и огнеупорных бетонов на основе АКЦ требуют детального изучения.

Существует проблема агломерации наночастиц, для решения которой в диссертационной работе предлагается использовать метод вихревой электромагнитной гомогенизации (ВЭГ). Этот метод обеспечивает эффективное смешивание компонентов за короткое время и способствует механическому активированию поверхности обрабатываемого материала, что способствует улучшению однородности и качества конечного продукта.

Диссертационная работа Суворова Д.С. выполнена в рамках НИОКР, заказчиком которых является одно из ведущих металлургических предприятий ПАО «Северсталь», что подтверждает актуальность и перспективность промышленного применения проводимых исследований.

Структура и основное содержание диссертационной работы

На отзыв представлена работа Суворова Д.С., состоящая из введения, аналитического обзора научно-технической литературы, методической части, результатов исследований и их обсуждения, общих выводов, списка использованных источников и 5 приложений. Диссертация изложена на 148 страницах, содержит 29 таблиц, 80 рисунков, 14 формул. Список использованной литературы содержит 215 источников.

Во введении диссертации отражена актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, представлены сведения о достоверности и апробации полученных результатов, а также приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор научно-технической и патентной литературы, посвященный материалам на основе АКЦ, широко применяемым в огнеупорной промышленности, благодаря их высокой термической стабильности, прочности, износостойкости и стойкости к агрессивным средам. Для снижения пористости огнеупорных материалов предложены различные подходы, среди которых наиболее перспективным является модифицирование АКЦ наноразмерными добавками, такими как диоксид кремния и оксид графена. Также автором описаны методы введения наноразмерных добавок в АКЦ. На основе проведенного анализа Суворовым Д.С. сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе представлены методологическая база и применяемые методы исследований. Описаны режимы введения наноразмерных добавок с использованием вихревой электромагнитной, ультразвуковой гомогенизации и верхнеприводного смесителя, а также методика получения образцов цементного камня и огнеупорного бетона. Изложены методы анализа структуры, элементного и фазового состава, а также физико-механических характеристик, термической стойкости и шлакоустойчивости экспериментальных образцов.

В третьей главе диссертационной работы рассмотрены особенности влияния наноразмерного диоксида кремния на фазовый состав, структуру и свойства цементного камня и огнеупорного бетона. Исследованы изменения фазового состава, микроструктуры и кинетики набора прочности цементного камня при введении наноразмерного диоксида кремния, а также потери массы в процессе гидратации. Предложен механизм гидратации АКЦ в присутствии SiO_2 . Автором проведено исследование свойств огнеупорных бетонов. Установлено, что оптимальное содержание SiO_2 (1 масс. %) существенно улучшает эксплуатационные характеристики огнеупоров, что делает его перспективным модификатором для повышения их качества и долговечности.

Четвертая глава посвящена результатам исследования влияния оксида графена (GO) на фазовый состав, структуру и физические свойства цементного камня. Определена оптимальная концентрация добавки, которая составила 0,05 масс. %. Проведен анализ кинетики набора прочности, эволюции фазового состава и микроструктуры цементного камня с добавлением 0,05 масс. % GO. Установлено, что введение оксида графена ускоряет процесс гидратации и растворение безводных минеральных фаз на всех стадиях. На основе полученных данных предложен механизм гидратации АКЦ в присутствии оксида графена.

В пятой главе рассмотрено использование диоксида кремния в производстве огнеупорных материалов. Опытно-промышленная апробация показала, что добавление 1 масс. % SiO_2 способствует повышению эксплуатационных характеристик огнеупорных изделий на 20 – 30 %. Это подтверждает результаты лабораторных исследований.

Научная новизна диссертационного исследования

В целом, работа содержит новые научные результаты, которые обладают как фундаментальной, так и прикладной ценностью, наиболее существенными из которых являются следующие:

1. Установлено, что увеличение массовой доли SiO_2 в цементных композитах приводит к уплотнению структуры за счёт формирования гелеобразного слоя гидратов в процессе гидратации. Это способствует улучшению физико-механических и эксплуатационных характеристик цементного камня и огнеупорных бетонов, достигая максимального эффекта при 1 масс. % SiO_2 .

2. Разработан механизм гидратации алюминатно-кальцевого цемента в присутствии наноразмерного диоксида кремния. Наночастицы SiO_2 действуют как центры зародышеобразования и роста гидратов, ускоряя процесс гидратации и повышая его степень. Они ограничивают рост кристаллогидратов и уменьшают превращение метастабильных фаз в стабильные, что приводит к формированию плотного гелеобразного слоя и уменьшению размера и количества пор.

3. Впервые предложен механизм гидратации алюминатно-кальцевого цемента, содержащего нанолиты оксида графена (GO). Процесс включает адсорбцию положительно заряженных ионов Ca^{2+} на поверхности отрицательно заряженных нанолитов GO и их непрерывную реакцию с ионами $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$ и водой. Это приводит к нуклеации и росту гидратов на поверхности GO. Взаимодействие Ca^{2+} с карбоксильными группами ($-\text{COOH}$) формирует прочные межфазные связи, что способствует объединению нанолитов, частиц цемента и других продуктов гидратации. Образующиеся пластинчатые структуры, покрытые гидратами, заполняют пустоты и перекрывают поры, уплотняя структуру цементного камня.

Практическая значимость выполненных исследований подтверждена регистрацией ноу-хау № 18-217-2024 ОИС «Способ уплотнения огнеупорных изделий путем введения в состав наноразмерного диоксида кремния» и № 17-217-2024 ОИС «Способ получения композиционного материала на основе алюминатно-кальцевого цемента, упрочненного оксидом графена», а также актом опытно-промышленных испытаний огнеупорных изделий, модифицированных наноразмерным диоксидом кремния, на производственной площадке ПАО «Северсталь».

Результаты диссертации опубликованы в 9 статьях в журналах из перечня ВАК, входящих в базы данных Scopus, Web of Science. Результаты диссертационной работы Суворова Д.С. также обсуждались на научно-технических конференциях.

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

В работе получен ряд результатов, которые представляют интерес для специалистов, занимающихся исследованиями и разработками в области керамики и огнеупоров, а также огнеупорных и металлургических предприятий. Результаты и выводы диссертации могут быть использованы в ряде научных организаций и промышленных предприятий РФ: РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИМЕТ РАН им А.А. Байкова, ЧГУ, Московский политехнический университет, ГК «Магнезит», ПАО «Северсталь», ПАО «НЛМК», АО «БКО» и ряде других.

По прочтении и обсуждении диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

1) Интенсивная активация компонента матрицы бетонной смеси улучшает физико-механические и эксплуатационные свойства бетона, которые во много определяются его

структурой. Как в этом случае изменяется структура бетона? За счёт каких показателей и почему?

2) Известно «старение» продуктов тонкого помола (цемента, матричных материалов) при хранении. Какая существует связь между «старением» и свойствами продуктов сверхтонкого измельчения?

3) В работе, в качестве оптимальной, определена концентрация наноразмерного SiO₂ до 1 мас. %. Каким способом предполагается введение и контроль гомогенного распределения таких малых добавок ультратонкого материала в структуре бетона в промышленных масштабах?

Указанные замечания ни в коей мере не снижают общей положительной оценки результатов, полученных в диссертационной работе.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации.

Заключение

Диссертация Д.С. Суворова логично построена и изложена грамотным научным языком. По актуальности, достоверности, научно-методическому уровню исследования, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа «Исследование влияния добавок наноразмерных оксидов на структурные, физико-механические и эксплуатационные характеристики огнеупорных материалов», безусловно, соответствует всем критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ МИСИС», а автор работы, Суворов Дмитрий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение.

Диссертация, автореферат диссертации Суворова Д.С. и отзыв ведущей организации на работу обсуждены на расширенном заседании кафедры «Химическая технология керамики и огнеупоров» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», протокол № 1 от «24» января 2025 г.

Данные об организации:

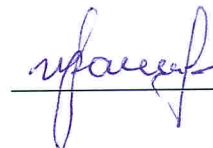
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ). 620062, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19. Телефон: +7 (343) 375-44-44, contact@urfu.ru

Заведующий кафедрой «Химическая технология керамики и огнеупоров» УрФУ, к.т.н., доцент



К. Г. Земляной

Профессор кафедры «Химическая технология керамики и огнеупоров» УрФУ, д.т.н., профессор



И. Д. Кашеев

Подписи К. Г. Земляного и И. Д. Кашеева заверяю :
Информация о заверителе

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
УрФУ
МОРОЗОВА В.А.

