

На правах рукописи



Еромасов Роман Георгиевич

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ГРУБОЗЕРНИСТОГО ТЕХНОГЕННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

Специальность:

05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2014

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» на кафедре «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов»

Научный руководитель:

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Никифорова Элеонора Михайловна

Официальные оппоненты:

Павлов Вячеслав Фролович,
доктор химических наук, доцент,
СКТБ «Наука» КНЦ СО РАН, лаборатория
«Технологии комплексной переработки
сырья», заведующий лабораторией

Прошкин Александр Владимирович,
доктор технических наук, профессор,
ООО «Инженерно-технический центр»
компании РУСАЛ, лаборатория
углеродных и футеровочных материалов,
начальник лаборатории

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный
индустриальный университет»,
(г. Новокузнецк)

Защита диссертации состоится 5 февраля 2015 года в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.099.19 на базе Сибирского федерального университета по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Киренского 26, ауд. УЛК 115.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Сибирского федерального университета <http://www.sfu-kras.ru>.

Автореферат разослан: «__» декабря 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Редькин Виктор Ефимович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Композиционные керамические материалы, упрочненные частицами, занимают значительную долю в общем объеме производства композиционных материалов. Основными факторами, определяющими формирование физико-механических свойств композитов являются:

- пространственный характер расположения отдельных элементов (зерен), составляющих композит;
- фракционный состав наполнителя, обеспечивающий формирование плотноупакованной системы зерен наполнителя в композите.

Формирование структуры композита зависит, во многом, от соотношения прочностных свойств матрицы и наполнителя, от количественного содержания наполнителя и его дисперсности.

В настоящее время проводятся исследования, направленные на получение керамических композитов с пространственно - организованной структурой, в том числе, с использованием отходов промышленности. Так, заслуживают внимания работы по получению обжиговых композитов на основе отходов промышленности со структурой «каркас-матрица», при этом повышение в 2–3 раза значений физико-механических свойств изделий достигается за счет механоактивации и последующей грануляции компонентов шихты. Значительное количество работ посвящено вопросам моделирования структуры керамического композиционного материала по типу «ядро-оболочка», в котором зерна ядра образуют армирующий каркас, прочно связанный оболочкой матрицы. Однако, следует отметить, что недостаточная изученность закономерностей упаковки частиц в полидисперсных системах наполнителя керамического композиционного материала, в том числе грубозернистого состава, во взаимосвязи с содержанием и размерами матричного силикатного материала, не позволяет произвести оптимизацию структуры и свойств композиций с целью направленного регулирования макро- и микроструктуры композита, а также свойств керамических композиционных материалов. Следует также учесть, что ежегодно на промышленных предприятиях образуется значительное количество разнообразных по химическому, минеральному и гранулометрическому составу отходов, которые могут быть использованы в качестве грубозернистого наполнителя для производства керамических композитов.

Следовательно, вопросы регулирования свойств композиционных керамических материалов на основе моделирования их структуры за счет оптимизации фракционного состава наполнителя и достижения наибольшей плотности упаковки в полуфабрикате, рассмотрение физико-химических и технологических основ получения керамических композитов из грубозернистых компонентов, более полного использования некондиционного и техногенного сырья при наименьших экономических затратах, сохранении и улучшении свойств композиционной керамики, расширения ассортимента являются актуальными.

Цель и задачи исследования. Целью работы является создание композиционных керамических материалов с использованием грубозернистого техногенного наполнителя на основе моделирования их строения и исследование свойств полученных композитов. Для достижения поставленной цели предусматривалось решение следующих задач:

- анализ техногенного сырья с составом, соответствующим системе CaO–SiO₂;

– моделирование строения керамики на основе композиций по типу наполнитель–матрица с использованием в качестве материала наполнителя грубозернистых отходов машиностроительных, обогатительных, металлургических производств (продуктов обогащения молибденовых руд и отработанных формовочных смесей с высоким содержанием кремнезема, высококальциевого нефелинового шлама) и силикатной матрицы;

– прогнозирование свойств модельных структур (плотность упаковки полидисперсной системы и прочность обожженных изделий) по характеристикам структурных составляющих композита и их объемному относительному содержанию;

– установление взаимосвязи модельного фракционного состава керамических масс с их свойствами на стадиях последовательного формирования коагуляционно- конденсационных и кристаллизационных структур;

– разработка составов и технологических режимов получения композиционных керамических материалов с регулируемыми эксплуатационными свойствами;

– проведение на модельных керамических массах физико-химических исследований, выявление закономерностей формирования микроструктуры керамики;

– экспериментальное обоснование механизма воздействия минерализаторов на основные процессы кварцевых превращений.

Методы исследований. Исследование порошков и микроструктуры синтезированных композиционных керамических материалов осуществляли с помощью светового инвертированного микроскопа универсального применения AxioObserver A1 Carl Zeiss. Изменение линейных размеров и усадку образцов при обжиге фиксировали с помощью кварцевого дилатометра DIL 402C on 19 TASC 414-4 фирмы Netzch. Термогравиметрический анализ выполнен на термоанализаторе STA 449 C on 18 TASC 414 – 4 фирмы Netzch. Рентгенофазовый анализ сырья и спеченных образцов проводился на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Оценку механических свойств керамических материалов проводили на разрушающей машине W+B valler delend.

Научная новизна полученных результатов:

1. Установлено, что для достижения максимальной плотности упаковки керамического композиционного материала при размере частиц силикатной матрицы менее 0,056 мм, размер зерен грубодисперсного монофракционного наполнителя должен изменяться от 0,08 до 0,315 мм, а двухфракционного – от 0,056 до 0,315 мм при соотношении максимальных размеров зерен наполнителя от 1,5 до 5,5.

Керамическая масса на основе монофракционного кварцевого наполнителя удовлетворяет условию достижения максимального значения коэффициента упаковки, равного 0,60, при массовом соотношении наполнитель : матрица соответственно 5,5:4,5.

Керамическая масса из монофракционного наполнителя на основе нефелинового шлама обеспечивает максимальный коэффициент упаковки, равный 0,45, при массовом соотношении наполнитель : матрица соответственно 3:7.

2. Установлено молярное соотношение между оксидом кальция и оксидом кремния в керамической массе с наполнителем из нефелинового шлама, равное 0,4÷0,8, обеспечивающее получение композита с прочностью на изгиб от 17 до 22 МПа и водопоглощением от 4 до 12 %.

3. Для керамической массы с наполнителем из кварцесодержащих отходов установлено массовое соотношение между кремнеземистой фазой и плавнеобразующими оксидами, равное $0,8 \div 1,1$, обеспечивающее получение композита с прочностью на изгиб от 18 до 27 МПа и водопоглощением от 4 до 7 %.

4. Предложены комбинированные минерализаторы, сочетающие флюсующие добавки с низкой температурой плавления 600–800 °С и динамической вязкостью от $2 \div 5$ Па·с с целью активации плавней в силикатной матрице композита.

Выявлена способность разработанного комбинированного минерализатора на основе стеклобоя и фтористого натрия образовывать расплав с температурой размягчения на 130° ниже температуры плавления NaF, растворять значительное количество кремнезема (~15 %), и, как следствие, препятствовать процессу кристобалитизации в системе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Количественные зависимости плотности упаковки частиц в полидисперсных системах грубозернистого наполнителя и керамических массах на его основе в зависимости от содержания фракций наполнителя и соотношения максимальных размеров зерен.

2. Результаты соответствия реальных структур и свойств композиционной керамики их модельным аналогам и прогнозируемым характеристикам.

3. Результаты экспериментальных исследований влияния плотности упаковки керамической массы на физико-механические свойства изделий.

4. Закономерности фазообразования и формирования микроструктуры композита на основе грубозернистого техногенного наполнителя.

5. Способ получения минерализующего компонента с целью регулирования количества кремнезема в матричном материале и на границе кварцевого наполнителя и силикатной матрицы.

Практическая значимость работы:

1. Разработан комплекс технических решений, защищенных 7 патентами РФ и одним патентом Евразийского Союза, позволяющий внедрить в производство композиционные керамические массы и способы их изготовления с использованием кварц- и кальцийсодержащих техногенных продуктов.

2. Разработаны модели композиционных керамических масс с высокой плотностью упаковки керамического полуфабриката на разнообразном техногенном сырье.

3. Разработаны составы масс и способы получения композиционных керамических материалов на базе техногенного сырья.

4. Разработаны рекомендации по технологическим параметрам получения композиционных керамических материалов преимущественно из техногенных продуктов машиностроительных, обогатительных и металлургических производств.

5. Рекомендации по получению керамики из техногенного сырья подтверждены опытными испытаниями ее эксплуатационных свойств на ЗАО Кирпичный завод «Песчанка».

6. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс на кафедре «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов» СФУ в виде лекционного материала по дисциплинам "Материаловедение и технология композиционных материалов", "Технология керамических материа-

лов", "Физико-химия керамических и композиционных материалов», при выполнении курсовых и дипломных работ. В 2010-2014 годах по теме диссертации студентами выполнены 14 дипломных научно-исследовательских работ.

Личный вклад автор. Научная идея, цель и задачи исследований, методики исследований, а так же формулировка и разработка всех положений, определяющих научную новизну и практическую значимость сформулированы совместно с научным руководителем.

Автором лично проведены экспериментальные исследования, статистическая обработка, анализ и обобщение полученных результатов, формулировка выводов и заключения, оформление статей и заявок на выдачу патентов на изобретение.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы изложены и обсуждены на ежегодной 7-ой, 8-ой и 9-ой Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых НОЦ МУ ФГОУ ВПО «СФУ» г. Красноярск, 2010–2012 гг.; на 7-ой и 9-ой Международной научно-технической конференции «Современные технологии освоения минеральных ресурсов» г. Красноярск, 2009, 2011 г.г.

Испытания композиционных керамических изделий на основе техногенных отходов проведены на предприятии ЗАО Кирпичный завод «Песчанка», что подтверждено соответствующим актом.

Достоверность полученных результатов. В ходе выполнения диссертационной работы выполнен достаточный объем экспериментальных исследований, обеспечивающий достоверность результатов. Экспериментальные данные имеют хорошую воспроизводимость, удовлетворительную сходимость с теоретическими данными, не противоречат исследованиям других авторов. В ходе исследования использовалось современное аналитическое оборудование, планирование экспериментов и обработка полученных результатов с применением современных средств программного обеспечения.

Публикации. Результаты диссертационной работы отражены в 33 публикациях, в том числе в 14 статьях в изданиях из перечня ВАК, 8 патентах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Содержит 154 страницы машинописного текста, 69 рисунков, 33 таблицы, библиографический список из 165 наименований и 1 приложение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследований. Сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, а также практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены условия возникновения упрочняющего эффекта в композиционных материалах, упрочненных частицами. Выделены факторы, определяющие формирование физико-механических свойств композитов на основе минеральных наполнителей, напрямую зависящее от размера общей поверхности раздела фаз наполнитель – связующие, в пределах которой протекают основные физико-химические процессы. Регулирование свойств композиционного материала обеспечивается за счет подбора оптимального гранулометрического

состава наполнителя, обеспечивающего достижение наибольшей плотности упаковки, а также высокую степень контакта со связующим матричным материалом. Рассмотрены особенности формирования структуры и свойств обжиговых керамических композиционных материалов из техногенных продуктов. Определено перспективное направление получения матричных обжиговых композитов на основе отходов промышленности со структурой «каркас-матрица» и «ядро-оболочка». Проведен анализ методов оценки прогнозной прочности моделируемых структур. Выявлено, что моделирование плотности упаковки порошковых систем представляет существенный интерес для направленного регулирования структуры и свойств обжиговых композиционных материалов. В соответствии с теорией упаковки шаров и решеток Дж. Конвея, Н. Слоэна и К. Н. Роджерса, наибольшая плотность в монодисперсных системах (0,74) достигается при гексагональном типе укладки частиц. Основным вкладом в развитие теории и практики плотной упаковки порошковых систем внесли Пивинский Ю.Е., Попильский Р.Я. и др. По результатам проведенного обзора конкретизированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведена структурно-методологическая схема проведения диссертационных исследований. Выявление закономерностей формирования структуры композиционного материала с максимально плотной укладкой зерен на базе крупнозернистого техногенного сырья с направленным получением заданных эксплуатационных свойств, проведено путем анализа соответствия реальных структур и свойств керамики их модельным аналогам. В качестве основных техногенных продуктов наполнителя композиционного материала выбраны грубозернистые отходы ряда машиностроительных и обогатительных предприятий, характеризующихся значительным содержанием оксидов кремния и кальция. Исследования проведены с использованием природного глинистого сырья основных минералогических типов месторождений Красноярского края. Приводятся основные сведения о методах исследования исходных сырьевых материалов и свойств порошков, а также физико-механических показателей спеченных керамических композиционных материалов в соответствии с основными методиками действующих стандартов – ГОСТ 21216-93, ГОСТ 19440-94, ГОСТ 25279-82, ГОСТ 13996-93, ГОСТ 27180-2001, ИСО 3923-1, ИСО 3593. Минералогический состав исходных сырьевых материалов и спеченных масс, физико-химические процессы и кинетика спекания композиционных материалов изучены с применением методов оптической микроскопии, рентгеноструктурного и термографического анализа, а также дилатометрических исследований. Оценка термодинамической вероятности образования кристаллических фаз в процессе обжига проведена путем расчета энергии Гиббса в программе HSC Chemistry 5.1. Оптимизация технологических параметров получения керамических материалов реализована по методу симплекс-решетчатого плана Шеффе и полного факторного эксперимента. Обработка и представление результатов экспериментов проведены в программе «Статистика». Исследования по разработке композиционных керамических материалов с использованием грубозернистых техногенных наполнителей распространены на технологические параметры получения керамической фасадной плитки стенового и цокольного назначения, соответствующей требованиям ГОСТ 13996–93 «Плитки керамические фасадные и ковры из них».

В третьей главе представлены примеры разработанных моделей композиционных керамических материалов (рисунк 1), сформированных по принципу «наполнитель-силикатная матрица» разнообразного вещественного состава на основе техногенного сырья с различной степенью раздвижки зерен в силикатной матрице. В разработку модели заложен принцип достижения плотной «прерывной» упаковки керамических масс, базирующийся на достижении строго определенных соотношений отдельных фракций и размеров исходных компонентов шихты. Приведены результаты оптимизации фракционного состава кварц- и кальцийсодержащих техногенных продуктов химического состава, соответствующего системе CaO-SiO_2 и шихт на их основе с целью направленного регулирования эксплуатационных свойств материалов на базе достижения наиболее плотной упаковки композиционной массы. Микрофотографии монофракций исходных кварцсодержащих техногенных продуктов представлены на рисунке 2.

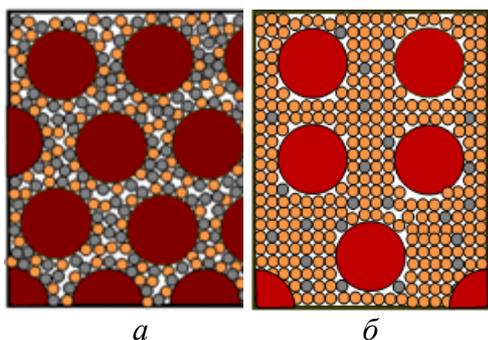


Рисунок 1 – Модели композиционного керамического материала: *a* – с низкой степенью раздвижки кварцевого наполнителя; *б* – с высокой степенью раздвижки наполнителя из нефелинового шлама

Экспериментальная оценка процесса формирования дисперсной структуры керамического композиционного материала и ее соответствие разработанной модели проведено поэтапно. Первый этап изменения структуры связан с коагуляцией частиц дисперсной фазы преимущественно за счет тонкодисперсной фазы матрицы, а также за счет увеличения степени объемного заполнения дисперсионной системы фазой наполнителя. Количественной мерой оценки процесса формирования коагуляционной структуры исследованы плотность после утряски (ρ_t) и коэффициент упаковки ($K_{\text{ТВ}}$).

Оптимизацию фракционного состава кварцсодержащих отходов проводили последовательно по отношению к кварцевому наполнителю и массе на его основе. В качестве факторов воздействия исследовано содержание фракций наполнителя размером $-0,315 + 0,08$ мм (*x*), $-0,08 + 0,056$ мм (*y*), $-0,056$ мм (*z*).

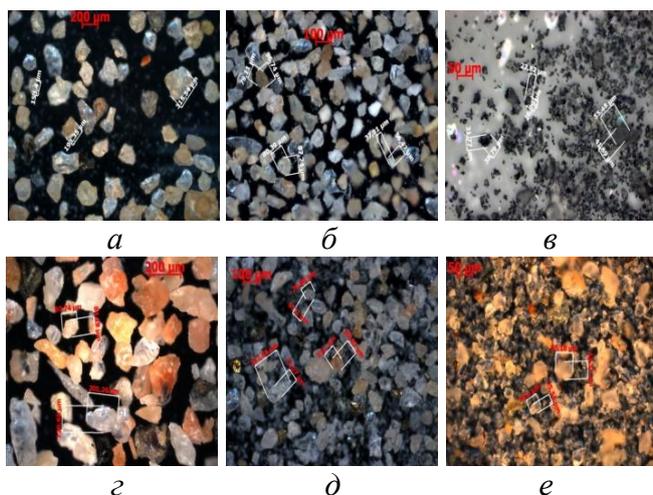


Рисунок 2 – Микрофотографии монофракций соответственно отработанной формовочной смеси и сорских «хвостов»: *a, z* – фр. $-0,315 + 0,08$ мм; *б, d* – фр. $-0,08 + 0,056$ мм; *в, e* – фр. $-0,056$ мм

Оптимизация фракционного состава кварцевого наполнителя из отработанной формовочной смеси (рисунк 3, *a* и *б*) и шихты на его основе в сочетании с матричным материалом из глины и стеклобоя (рисунк 3, *в* и *г*) проведена методом симплекс-решетчатого планирования.

Ниже приведены уравнения регрессии, демонстрирующие установленные в работе закономерности изменения плотности после утряски ρ_t и коэффициента упаковки $K_{ТВ}$ массы на основе кварцевого наполнителя от соотношения фракций отработанной формовочной смеси. Анализ выявленных зависимостей свидетельствует о возможности получения максимально плотной композиционной массы, как на основе отработанной формовочной смеси, так и сорских «хвостов» при использовании монофракции кварцевого скелета – $0,315 + 0,08$ мм и двухфракционной смеси кварцевого скелета $-0,315 + 0,08$ мм и $-0,08 + 0,056$ мм в соотношении этих фракций 70 к 30 с добавлением мелкой фракции глины и стеклобоя (менее $0,056$ мм).

$$Y(\rho_t) = 1,59 \cdot x + 1,46 \cdot y + 1,19 \cdot z - 0,0675 \cdot x \cdot y - 0,0675 \cdot x \cdot z - 0,3375 \cdot y \cdot z - 0,0225 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 0,0225 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 0,3375 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 0,2925 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

$$Y(K_{ТВ}) = 0,573 \cdot x + 0,5261 \cdot y + 0,4288 \cdot z - 0,0243 \cdot x \cdot y - 0,0243 \cdot x \cdot z - 0,1216 \cdot y \cdot z - 0,0081 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 0,0081 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 0,1216 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 0,1054 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

Для оценки соответствия расчетных и экспериментальных значений плотности упаковки ($K_{ТВ}$) использованы уравнения численного моделирования плотности после утряски:

$$\rho_{(t)к.м} = \frac{1}{(m_3/\rho_3 + (1 - m_3)/\rho_m)},$$

где m_3 – массовая доля наполнителя в керамической массе, ρ_3 и ρ_m – плотность после утряски соответственно наполнителя и материала матрицы.

Расхождение расчетных и экспериментальных значений плотности упаковки композиционных керамических масс на основе кварцевого наполнителя не превышает 10 %.

Второй этап изменения структуры связан с образованием конденсационных структур, представляющих собой крупные пространственные микросетки, образующиеся из коагуляционных структур вследствие уменьшения в системе жидкой фазы. Прочность при сжатии отформованных и высушенных образцов исследована в качестве количественной меры оценки взаимосвязи развития конденсационной структуры с фракционным составом наполнителя и композиционной массы на его основе (рисунок 4). Максимальная прочность на сжатие сухих образцов как на основе отработанной формовочной смеси, так и сорских «хвостов» достигается при использовании монофракции $-0,315 + 0,08$ мм и двухфракцион-

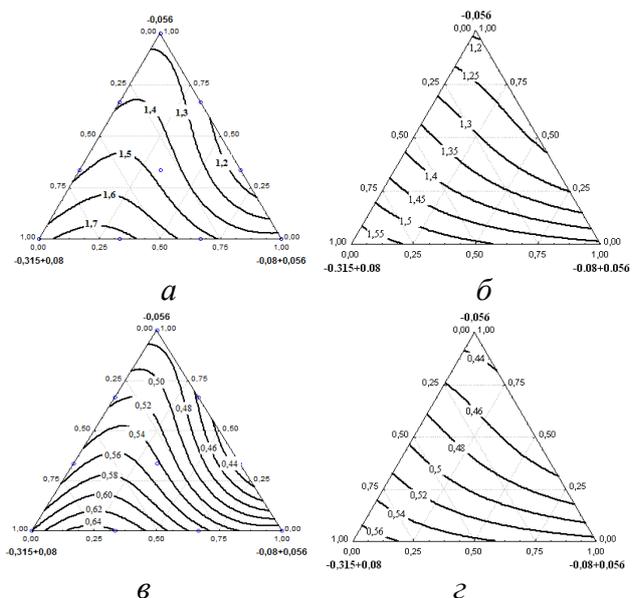


Рисунок 3 – Проекция линий равной плотности после утряски (а, б) и равного $K_{ТВ}$ (в, г) кварцевого скелета на основе отработанной формовочной смеси и композиционных масс на ее основе на трехкомпонентный симплекс

ной смеси кварцевого наполнителя $-0,315 + 0,08$ мм и $-0,08 + 0,056$ мм в соотношении 70 к 30 с добавлением матрицы (фр. $-0,056$ мм) из глины и стеклобоя

Третий этап связан с формированием кристаллизационных структур, в кото-

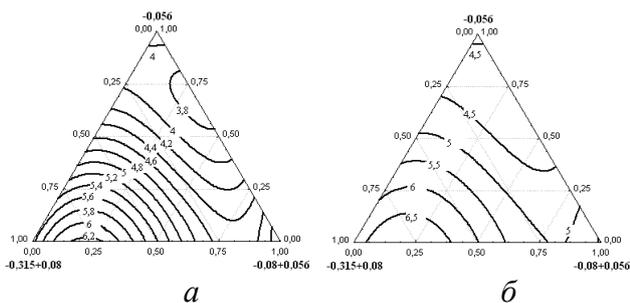


Рисунок 4 – Проекция линии равной прочности на сжатие сухих необожженных образцов на основе отработанной формовочной смеси (а) и сорских «хвостов» (б) на трехкомпонентный симплекс

рых пространственные сетки образуются в результате непосредственного срастания отдельных кристаллов новообразований, что сопровождается существенным уплотнением системы и ростом ее прочности. В качестве количественной меры оценки взаимосвязи развития кристаллизационной структуры с фракционным составом наполнителя и композиционной массы на его основе исследо-

ваны прочность обожженных образцов при сжатии $R_{сж}$, МПа, их водопоглощение W , % и кажущаяся плотность $\rho_{каж}$, г/см³ (рисунок 5). Граничным пределом максимального водопоглощения выбрано значение, соответствующее 12% (требования стандарта). Достижение заданного показателя в достаточно широких областях представлено на экспериментальном симплексе. Наиболее предпочтительным является использование монофракционного (фр. $-0,315 + 0,08$ мм) и двухфракционного состава кварцевого наполнителя (фр. $-0,315 + 0,08$ мм и фр. $-0,08 + 0,056$ мм) в соотношении 70 к 30 с добавлением в композиционную массу мелкой ($-0,056$ мм) фракции матрицы из глины и стеклобоя в количестве 45 масс. %.

Результаты установленной закономерности влияния фракционного состава композиционной массы на основе сорских «хвостов» на прочность при сжатии обожженных образцов представлены в уравнении регрессии:

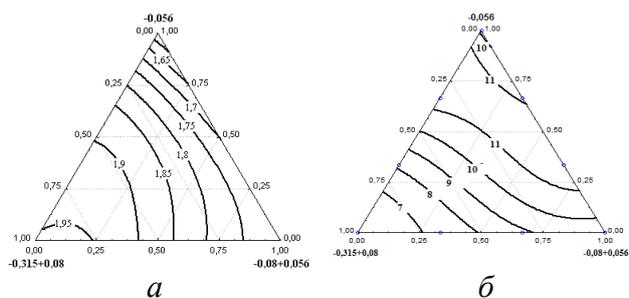


Рисунок 5 – Проекция линии равной кажущейся плотности (а), водопоглощения (б) и прочности (в) на трехкомпонентный симплекс керамических масс на основе отработанной формовочной смеси при температуре обжига 950 °С

представлены в уравнении регрессии:

$$Y(R_{сж}) = 55 \cdot x + 44,2857 \cdot y + 31,4286 \cdot z - 4,8214 \cdot x \cdot y + 9,6429 \cdot x \cdot z + 19,2857 \cdot y \cdot z + 14,4643 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 28,9286 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 19,2857 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 168,75 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

Диапазон достигнутой прочности обожженных образцов на основе композиционной керамической массы с использованием наполнителей: отработанной формовочной смеси составляет от 28 до 49 МПа, сорских «хвостов» – от 31 до 55 МПа. При этом достижение максимальных значений прочности при сжатии происходит при использовании монофракционного состава кварцевых отходов (фр. -

0,315 +0,08 мм) и их двухфракционного состава (фр. -0,315 +0,08 мм и фр. -0,08+0,056 мм) в соотношении 70 к 30 с добавлением в композиционную массу мелкой (-0,056 мм) фракции глины и стеклобоя в количестве 45 масс. %.

Оценку прогнозной прочности и модуля упругости моделируемых структур композита проводили, используя принцип аддитивности, применяемый при определении свойств композиционных материалов:

$$R_k = R_1 V_1 + R_2 V_2,$$

где R_k , R_1 и R_2 – прочность композита в целом, прочность материала включений и матрицы соответственно; V_1 и V_2 – объемные доли включений и матрицы.

Расчетные значения прочности при сжатии (75 МПа) удовлетворительно совпадают с экспериментальными показателями прочности (64 МПа) для образцов на основе кварцосодержащего сырья. Предел прочности при сжатии материала увеличивается с увеличением размера зерен кварцевого наполнителя от 38 до 64 МПа (в 1,8 раза), а модуль упругости - от 16,8 до 25,4 ГПа (рисунок 6). Механизм упрочнения связываем с торможением образования и развития трещин в материале матрицы. Для прогнозной оценки изменения модуля упругости от уровня пористости материала использовали известную зависимость:

$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2),$$

где E_0 – модуль упругости материала с нулевым уровнем пористости; P – объемная доля пор.

Введение в композит наполнителя с большим модулем упругости по отношению к материалу матрицы приводит к повышению модуля упругости композита в целом, что также определяет повышение его прочностных свойств. С уменьшением размеров кварцевых частиц наполнителя происходит уменьшение модуля Юнга с 25,4 до 16,8 ГПа и, предположительно, происходит изменение характера разрушения от хрупкого до вязко-хрупкого, связанное с понижением плотности упаковки компонентов композиционной массы и повышением пористости изделий после обжига (рисунок 6).

Расчетные значения модуля упругости для материалов на основе кварцевого наполнителя различного фракционного состава соответствуют следующим значениям: фр. -0,315 +0,08 мм – 30 ГПа; фр. -0,08+0,056 мм – 19 ГПа; фр. менее 0,056 мм – 14 ГПа. Крупнозернистый наполнитель способствует повышению энергии разрушения композиционного материала и не приводит к нарушению сплошно-

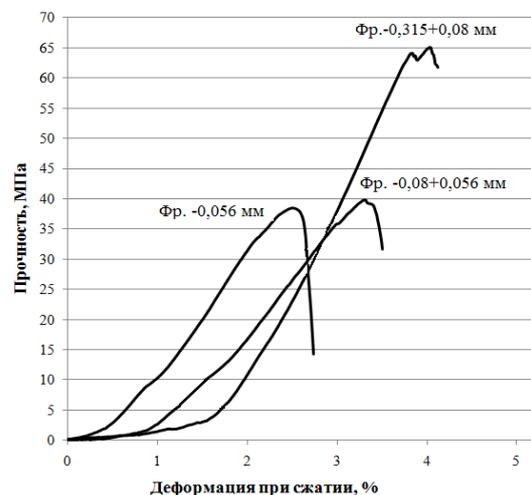


Рисунок 6 – Кривые нагружения керамического композиционного материала различного фракционного состава

сти материала матрицы, о чем свидетельствуют установленные закономерности роста прочности с увеличением размеров зерен наполнителя при повышении его объемного содержания. Установлена возможность получения композиционных керамических материалов с минимальными значениями усадки (таблица 1) и с достаточно высокими физико-механическими характеристиками при соблюдении оптимальных соотношений между содержанием наполнителя и матричного материала.

Таблица 1 – Усадка образцов в зависимости от фракционного состава кварцевого наполнителя – отработанной формовочной смеси

Фракция, мм	Усадка образца, %		Общая усадка, %
	Изотермический участок спекания	Неизотермический участок спекания	
-0,315+0,08	0,4	1,73	2,13
-0,08+0,056	0,58	1,90	2,48
-0,056	0,99	3,03	4,02

Экспериментально установлено, что при изменении используемой фракции кварцевого наполнителя на основе отработанной формовочной смеси от -0,315+0,08 до -0,08+0,056 и далее до -0,056 мм усадка на данном участке за равный промежуток времени увеличивается от 0,40 до 0,99 %. Содержание кристаллических фаз в композиционном материале на основе данного наполнителя представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание основных кристаллических фаз в композиционном материале с кварцевым наполнителем

Содержание кристаллических фаз, масс. %	Фракция отработанной формовочной смеси, мм		
	-0,315 +0,08	-0,08 +0,056	-0,056
Кварц	90,1	85,4	81,4
Анортоклаз	4,36	7,76	10,1
Диопсид	4,37	4,29	3,95
Кристобалит	1,13	2,50	4,61

При уменьшении размера фракций кварцевого наполнителя на основе отработанной формовочной смеси происходит снижение численного значения показателя n на всех участках изотермической выдержки в уравнении:

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = K\tau^n,$$

где $\Delta l/l_0$ – относительная линейная усадка, %; τ – продолжительность спекания, мин; K – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры, мин^{-1} ; n – показатель, зависящий от механизма спекания.

На начальном этапе происходит завершение стадии перегруппировки частиц, идущей более интенсивно в массах с фракцией наполнителя менее 0,056 мм. Уплотнение образцов с отработанной формовочной смесью фр. -0,315 +0,08 мм значительно замедляется в силу малого растворения крупных частиц кварца в расплаве и образования ими малоподвижного каркаса, разделенного прослойками

жидкой фазы, образующего после охлаждения систему с высокими прочностными характеристиками и низким водопоглощением. Спекание композиционных масс, содержащих более мелкие фракции отработанной формовочной смеси ($-0,08 + 0,056$ мм) и ($-0,056$ мм), ввиду более развитой поверхности кварцевых зерен сопровождается их частичным растворением и дальнейшим уплотнением по механизму «растворение-осаждение». На рисунке 7 представлена микроструктура образцов на основе кварцевого наполнителя различного фракционного состава. Характер представленных микроструктур в зависимости от фракционного состава наполнителя показывает наличие характерных пространственных поверхностей раздела между структурными элементами матричного композита.

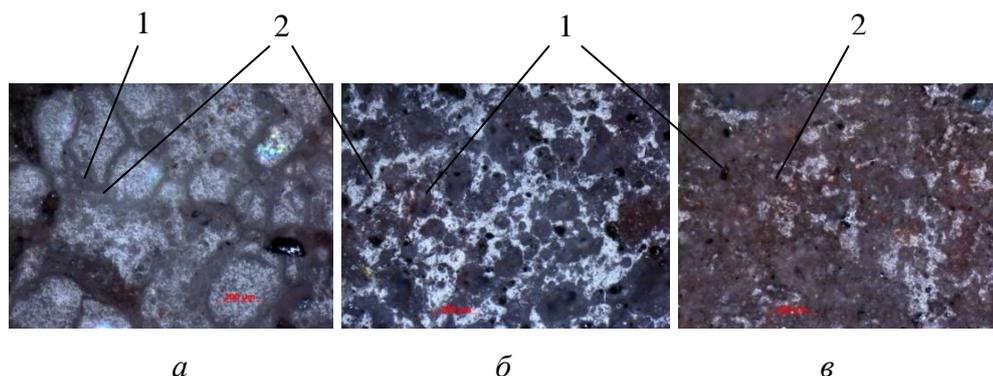


Рисунок 7 – Микроструктура образцов на основе отработанной формовочной смеси различного фракционного состава : *а* – фр. $-0,315 + 0,08$ мм; *б* – фр. $-0,08 + 0,056$ мм; *в* – фр. $-0,056$ мм. 1–зерна кварца (армирующий компонент); 2–силикатная матрица

Проведена оптимизация фракционного состава наполнителя на основе кальцийсодержащего техногенного продукта- нефелинового шлама глиноземного производства. На рисунке 8 представлены модели на основе наполнителя – нефелинового шлама различного фракционного состава и силикатной матрицы из тугоплавкой полиминеральной глины и кварцевого песка.

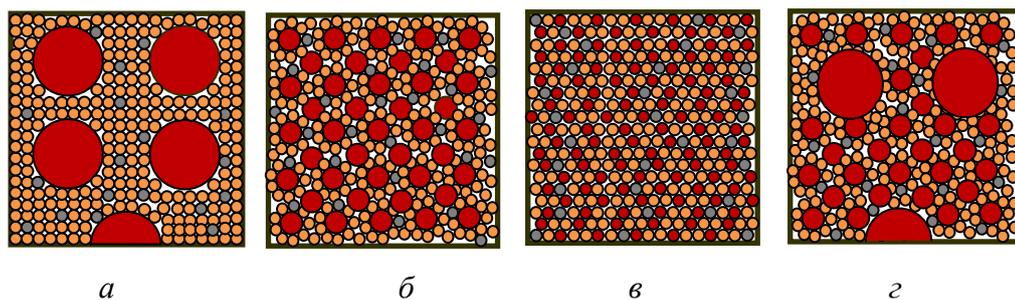


Рисунок 8 – Модель упаковки структуры на основе наполнителя – нефелинового шлама (30 масс.%) с матрицей из глины и кварцевого песка фракции менее 0,056 (70 масс.%):

а– фр. $-0,315 + 0,08$ мм; *б*– фр. $-0,08 + 0,056$ мм; *в*– фр. менее 0,056; *г*– фр. $-0,315 + 0,08$ и фр. $-0,08 + 0,056$ мм в соотношении 2:1

● – нефелиновый шлам; ● – глина; ● – кварцевый песок

В разработанных моделях количество мелкой фракции (глина и кварцевый песок) значительно превышает содержание наполнителя. Частицы наполнителя крупной фракции нефелинового шлама более раздвинуты по сравнению с моделями на основе кварцсодержащих отходов. В связи с этим изменяется предполагаемый характер упрочнения матрицы композиционного материала. Максималь-

ная плотность упаковки наполнителя из нефелинового шлама ($K_{тв}$ от 0,494 до 0,498) достигается при сочетании двух фракций $-0,315 + 0,08$ мм и $-0,08 + 0,056$ мм в соотношении 7:3, либо при использовании монофракции наполнителя $-0,315 + 0,08$ мм. Достигнута максимальная кажущаяся плотность ($1,83 \text{ г/см}^3$) и прочность при сжатии (18 МПа), а также минимальное водопоглощение (11,72 %) образцов при введении кальцийсодержащего наполнителя из нефелинового шлама фракции $-0,315 + 0,08$ мм в сочетании с силикатной матрицей фракции менее 0,056 мм (на основе глины и кварцевого песка).

В четвертой главе приведены результаты оптимизации технологических параметров получения керамических композиционных материалов на основе кварцсодержащих техногенных продуктов. В качестве параметров оптимизации исследованы водопоглощение, % (Y_1), кажущаяся плотность, г/см^3 (Y_2) и прочность при сжатии, МПа (Y_3). Факторами воздействия на параметры оптимизации выбрано отношение свободного кремнезема к сумме плавней $\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}}$ (X_1); время изотермической выдержки, мин (X_2); температура обжига, °С (X_3); давление формования, МПа (X_4). Оптимизация технологических параметров проведена на композиционной массе выявленного и приведенного в главе 3 оптимального фракционного состава наполнителя из кварцсодержащего отхода – $0,315+0,08$ мм и силикатной матрицы из глины и стеклобоя фракции менее 0,056 мм. Установленная взаимосвязь водопоглощения и прочности при сжатии обожженных образцов от технологических параметров получения композиционного материала, выполненная с применением программы «Статистика», представлена на рисунке 9.

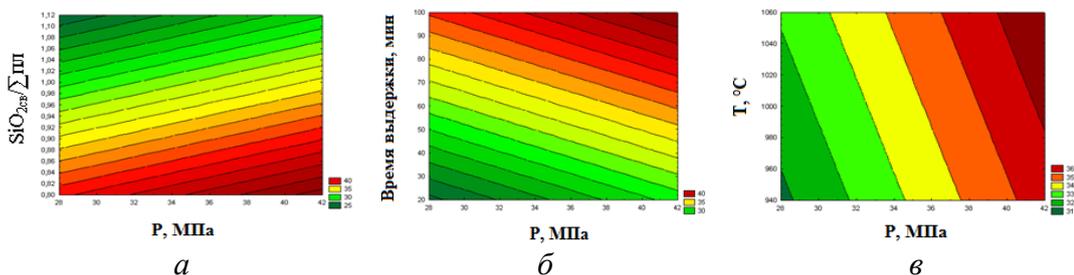


Рисунок 9 – Зависимость прочности при сжатии от давления формования и соотношения $\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}}$ (а), продолжительности изотермической выдержки (б), температуры изотермической выдержки (в)

Оценку влияния минерализаторов на характер превращений в высококварцевых композиционных материалах проводили по отношению к основным составляющим разработанного композиционного материала, а именно: основному глинообразующему минералу матрицы - каолиниту; кварцевому компоненту, как скелету высококремнеземистых масс, так и кремнеземистой составляющей матрицы; стеклобою, выполняющему функцию плавня в матрице.

Экспериментально установлено, что добавка к каолину низковязких минерализаторов приводит к ускоренному фазообразованию в продуктах обжига, о чем свидетельствует возросшая интенсивность экзотермического эффекта, а также перевод максимума процесса фазообразования в область более низких температур. Нашли экспериментальное подтверждение предположения об эффективности и целесообразности использования комплексных минерализующих добавок в керамических массах с высоким содержанием свободного кварца, сочетающих

плавни с низкой температурой плавления с ускорителями спекания с низкой динамической вязкостью для регулирования процесса образования жидкой фазы с оптимальными реологическими характеристиками.

В пятой главе приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о существенном влиянии на выход полезных кристаллических фаз молярного соотношения CaO/SiO_2 , температуры, продолжительности изотермической выдержки и давления формования. Исследование процесса спекания проводили на композиционных массах состава, масс. %: глина компановская–62; нефелиновый шлам–30; кварцевый песок–8. Параметрами оптимизации выбраны водопоглощение W , % (Y_1); кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$, $\text{г}/\text{см}^3$ (Y_2); прочность при сжатии $R_{\text{сж}}$, МПа (Y_3), являющиеся важными показателями эксплуатационных свойств, обеспечивающих долговечность изделий. В качестве факторов воздействия изучено молярное отношение CaO/SiO_2 (X_1); время изотермической выдержки, мин (X_2); температура обжига, $^{\circ}\text{C}$ (X_3); давление формования, МПа (X_4). Результаты оптимизации технологических параметров получения керамических композиционных материалов на основе кальцийсодержащего наполнителя (нефелинового шлама), выполненной по методу полного факторного эксперимента и обработанного в программе «Статистика», приведены на рисунке 10.

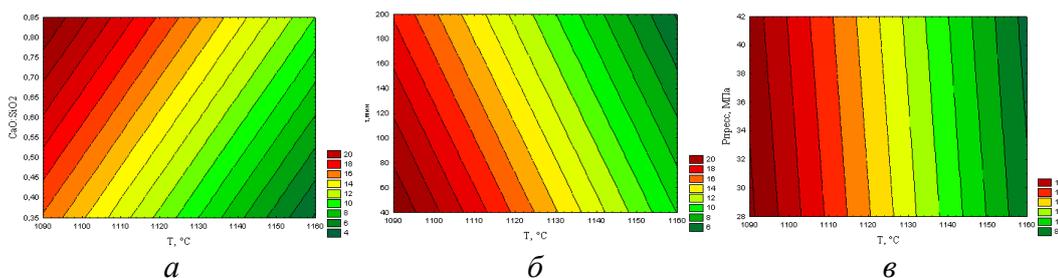


Рисунок 10 – Зависимость водопоглощения от температуры и соотношения CaO/SiO_2 (а), времени выдержки (б), давления формования (в)

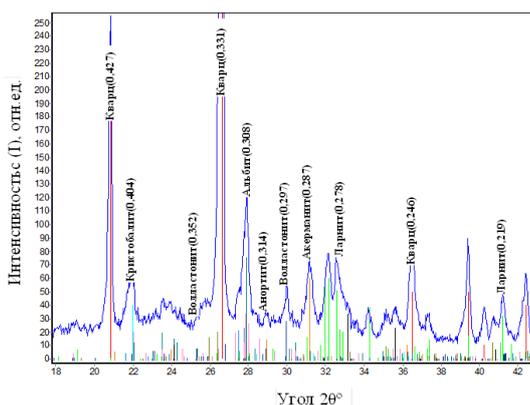


Рисунок 11 – Рентгенограмма композиционного материала с наполнителем из нефелинового шлама оптимального гранулометрического состава

Анализ выявленных закономерностей свидетельствует о наибольшем влиянии соотношения CaO/SiO_2 и температуры обжига образцов на рост плотности и прочности спеченной композиционной керамики и соответствующего снижения водопоглощения. Выявлено, что при изменении используемой фракции нефелинового шлама от $-0,315+0,08$ до $-0,08+0,056$ и далее до $-0,056$ мм усадка на данном участке за равный промежуток времени уменьшается от 0,62 до 0,08 %. Установлена зависимость образования полезных кристаллических фаз от фракционного состава наполнителя из нефелинового шлама (рисунок 11). Термодинамическая вероятность протекания реакций с изменением температур в области спекания керамических масс значительно возрастает для реакций образования анортита и геленита (рисунок 12). Синтез волластонита характеризуется значи-

тельно меньшей энергетикой и в значительной степени определяется кинетическими факторами.

Для фракции нефелинового шлама (-0,315+0,08 мм) высокому значению показателя n (3,97) в начальный период изотермической выдержки соответствует механизм перегруппировки частиц, завершающий начальную стадию жидкофазного спекания. В дальнейшем в процессе изотермической выдержки происходит постепенное уменьшение количества жидкой фазы и, предположительно, происходит переход к твердофазному спеканию по механизму диффузионно-вязкого течения ($n = 1$), завершающемуся по механизму объемной диффузии (показатель $n = 0,47$).

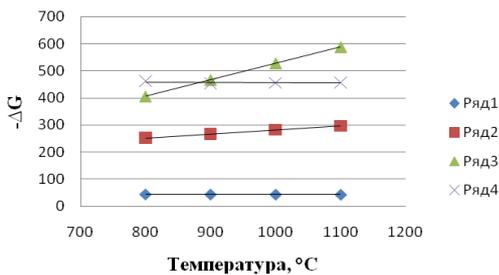


Рисунок 12 – Зависимость энергии Гиббса (-ΔG) образования кристаллических фаз: ряд 1 – волластонит; ряд 2 – анортит; ряд 3 – геленит; ряд 4 – муллит

В приложении приведен акт заводских испытаний композиционных керамических материалов, выполненных на ЗАО Кирпичный завод «Песчанка».

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Для создания композиционных керамических материалов, упрочненных частицами, на основе анализа базы техногенного сырья с преимущественным составом, соответствующим системе CaO-SiO_2 , исследованы и рекомендованы в качестве наполнителя промышленные отходы машиностроительных, обогажительных, металлургических производств (продукты обогащения молибденовых руд и отработанные формовочные смеси с высоким содержанием свободного кремнезема $\text{SiO}_{2\text{св}}$ до 90 масс. %, нефелиновый шлам с преимущественным содержанием оксида кальция до 55 масс. %).

2. Для достижения наибольшей плотности упаковки в полуфабрикате проведено моделирование структуры керамических композиционных материалов с использованием силикатной матрицы и наполнителя в виде грубозернистых техногенных продуктов с различной степенью раздвижки его зерен. Достигнута максимальная плотность упаковки (0,67–0,60) двухфракционного наполнителя (фр.-0,315 +0,08 фр. -0,08 +0,056 мм) при соотношении фракций 7:3, а также монофракционного наполнителя -0,315 +0,08 мм. Наиболее предпочтительным является использование в керамической массе крупной монофракции наполнителя (фр.-0,315 +0,08 мм) в сочетании с мелкой фракцией (фр. менее 0,056 мм) матричного материала при их оптимальном соотношении 5,5:4,5. В экспериментальных модельных системах достигнута плотная упаковка наполнителя композиционного материала и шихты на его основе за счет максимального заполнения дисперсной структуры твердой фазой при соотношении в наполнителе максимальных размеров частиц от 1,5 до 5,5.

3. Предложен механизм упрочнения композиционного материала на грубозернистом наполнителе, связанный с торможением образования и развития трещин в материале матрицы. Экспериментально доказано, что введение в композиционный керамический материал наполнителя с большим модулем упругости по отношению к материалу матрицы, приводит к повышению модуля упругости

композита в целом. С увеличением размера зерен кварцевого наполнителя с - 0,056 мм до его оптимальных пределов - 0,315+0,08 мм установлен рост прочности материала при сжатии от 38 до 64 МПа и модуля упругости от 16,8 до 25,4 ГПа. Выявленные закономерности подтверждают соответствие реальных структур и свойств композиционной керамики прогнозируемым характеристикам.

4. Выявлен механизм спекания и оптимальные технологические параметры получения композиционной керамической фасадной плитки стенового и цокольного назначения (ГОСТ 13996-93) на основе наполнителя с высоким содержанием кварца и нефелинового шлама. Получены композиционные керамические материалы на основе кварцевого наполнителя с прочностью при изгибе от 18 до 27 МПа и водопоглощением от 4 до 7 % при оптимальном соотношении содержания свободного кремнезема к сумме плавнеобразующих оксидов, равном 0,8–1,1. При использовании в качестве наполнителя нефелинового шлама керамический композиционный материал характеризуется прочностью при изгибе 22 МПа и водопоглощением от 4 до 12 % при соблюдении оптимального молярного соотношения в керамической массе CaO/SiO_2 в пределах 0,4–0,8.

5. Экспериментально подтверждена эффективность и целесообразность использования комбинированной минерализующей добавки, сочетающей низковязкую добавку NaF ($\eta_{1000^\circ\text{C}} = 2 \text{ Па}\cdot\text{с}$) и высоковязкую добавку стеклобоя ($\eta_{800^\circ\text{C}} = 10^9 \text{ Па}\cdot\text{с}$), образующей расплав при температуре на 130° ниже температуры плавления NaF . В то же время вязкость комбинированного минерализатора приближается к вязкости NaF ($\eta_{870^\circ\text{C}} = 4 \text{ Па}\cdot\text{с}$). Исследовано влияние разработанного минерализатора на превращения кварца в структуре матричного материала.

6. Выявленные закономерности получения керамических композиционных материалов на основе грубозернистых наполнителей распространены на получение керамической плитки (стеновой и цокольной). Использование наполнителя оптимального фракционного состава -0,315 +0,08 мм обеспечивает достижение высоких эксплуатационных характеристик изделий выбранной номенклатуры: водопоглощение от 4 до 7 %, прочность при изгибе 18 – 27 МПа, морозостойкость – не менее 75 циклов. Направленное регулирование фракционного состава грубозернистого наполнителя может быть использовано в технологии шамотных формованных и неформованных огнеупоров.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов

1. Никифорова, Э.М. Влияние терморезологических свойств минерализаторов на формирование керамических структур / Э.М. Никифорова, **Р.Г. Еромасов**, В.Ю. Таскин, В.И. Аникина // Вестник СибГАУ. – 2011. – В. 2(35). – С. 174–179.

2. **Eromasov, R.G.** Forecasting properties of facing construction ceramics on the base of industrial wastes. Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies / **R.G. Eromasov**, E.M. Nikiforova. – 2011. – V. 5 – P. 547–556.

3. **Еромасов, Р.Г.** Повышение плотности упаковки керамических масс на основе кремнеземистых техногенных продуктов / **Р.Г. Еромасов**, Э.М. Никифорова, М.Н. Васильева, В.Ю. Таскин // Современные проблемы науки и образования. – 2011. – №6 (Электронный журнал) URL: www.science-education.ru/100-5148.

4. Никифорова, Э.М. Синтез керамических облицовочных материалов в системе CaO-SiO_2 / Э.М. Никифорова, **Р.Г. Еромасов**, Д.А. Гриценко, Е.Н. Осокин, В.Ю. Таскин // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 4; (Электронный журнал) URL: www.science-education.ru/104-6670.

5. **Еромасов, Р. Г.** Строительные композиты на основе минеральных техногенных заполнителей / **Р.Г. Еромасов**, Э.М. Никифорова, Е.Д. Кравцова, Ю.Е. Спектор // Журнал Сиб. федер. ун-та // Техника и технология. – 2012. – Т. 5. – № 7. – С. 766–770.

6. **Еромасов, Р.Г.** Эффективность использования кварцсодержащих техногенных продуктов для производства керамических строительных материалов / **Р.Г. Еромасов**, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, Е.Д. Кравцова, Ю.Е. Спектор // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4 (часть 1). – С. 24–29; (Электронный журнал) URL: www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10000303.

7. Никифорова, Э.М. Облицовочная строительная керамика на базе кальций-силикатного техногенного сырья / Э.М. Никифорова, **Р.Г. Еромасов**, Т.В. Ступко, Е.Д. Кравцова, Ю.Е. Спектор // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6; (Электронный журнал) URL: www.science-education.ru/106-8046.

8. **Еромасов, Р.Г.** Оптимизация технологических параметров получения облицовочных керамических материалов на базе кальций-силикатного техногенного сырья / **Р.Г. Еромасов**, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, Е.Д. Кравцова, Ю.Е. Спектор // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6; (Электронный журнал) URL: www.science-education.ru/106-8048.

9. Никифорова, Э.М. Регулирование процессов формирования кристаллизационных керамических дисперсных систем / Э.М. Никифорова, **Р.Г. Еромасов** // Журнал Сиб. федер. ун-та // Техника и технология. – 2013. – Т. 6. – № 4. С. 438–449.

10. **Еромасов, Р.Г.** Формирование структуры облицовочной керамики на базе грубозернистого техногенного сырья / **Р.Г. Еромасов**, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, О.В. Раева, И.Я. Шестаков // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4 (часть 3). – стр. 560-565; (Электронный журнал) URL: www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10000443.

11. **Еромасов, Р.Г.** Исследование особенностей спекания облицовочных керамических масс на основе горелой формовочной земли / **Р.Г. Еромасов**, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, П.С. Дубинин, М.Н. Васильева, Н.С. Симонова // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4; (Электронный журнал) URL: www.science-education.ru/110-9633.

12. **Еромасов, Р.Г.** Исследование спекания облицовочных керамических масс на основе нефелинового шлама / **Р.Г. Еромасов**, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, Н.А. Бабицкий, М.Н. Васильева, Н.С. Симонова // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8 (часть 4). – стр. 832-837; (Электронный журнал) URL: www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10001215.

13. **Еромасов, Р.Г.** Спекание облицовочных керамических масс на основе кварц-полевошпатового сорского песка / **Р.Г. Еромасов**, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, А.С. Самойло, М.Н. Васильева, Н.С. Симонова // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8 (часть 6). – стр. 1312-1316; URL: www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10001338.

14. **Еромасов, Р.Г.** Утилизация отходов флотации сульфидных молибденовых руд сорского ГОКа в технологии строительной керамики / **Р.Г. Еромасов**, Э.М. Никифорова, О.А. Власов, Н.С. Симонова, М.Н. Васильева // Обогащение руд. – 2014. – №3. – С. 48–52.

Публикации в других изданиях

15. **Еромасов Р.Г.** Перспективы получения керамических облицовочных материалов в системе CaO-SiO_2 на техногенных продуктах / **Р.Г. Еромасов**, Э.М. Никифорова // Сборник научных трудов по материалам 7-ой Международной научно-технической конференции «Современные технологии освоения минеральных ресурсов». Выпуск 7 (Часть 2). – Красноярск: СФУ, 2009. – С. 113–115.

16. **Еромасов Р.Г.** Керамические облицовочные материалы на основе отработанной формовочной смеси литейного производства / **Р.Г. Еромасов**, Э.М. Никифорова, Е.С. Житова, Т.А. Кузнецова // Молодежь и наука: сб. материалов Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 11 ч. Ч. 8 НОЦ МУ ФГОУ ВПО «СФУ». – Красноярск, 2010. С. 217–218.

17. **Еромасов Р.Г.** Керамические облицовочные материалы на основе отработанной формовочной смеси литейного производства / **Еромасов Р.Г.**, Никифорова Э.М., Осипова М.С. // Молодежь и наука: сб. материалов Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: НОЦ МУ ФГОУ ВПО «СФУ». – Красноярск, 2011. С. 180–183.

18. **Еромасов Р.Г.** Облицовочные керамические материалы на основе нефелинового шлама / **Р.Г. Еромасов**, Э.М. Никифорова, М.Ю. Таптало // Молодежь и наука: сб. материалов Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: НОЦ МУ ФГОУ ВПО «СФУ». – Красноярск, 2011. С. 127–130.

19. **Еромасов Р.Г.**, Никифорова Э.М., Савосина О.С. Оптимизация фракционного состава нефелинового шлама / **Р.Г. Еромасов**, Э.М. Никифорова, О.С. Савосина // Молодежь и наука: сб. материалов Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: НОЦ МУ ФГОУ ВПО «СФУ». – Красноярск, 2011. С. 131–134.

20. Никифорова Э.М. Расширение сырьевой базы облицовочных керамических материалов на основе техногенного сырья / Э.М. Никифорова, **Р.Г. Еромасов** // Сборник научных трудов по материалам 9-ой Международной научно-технической конференции «Современные технологии освоения минеральных ресурсов». Выпуск 9. – Красноярск: СФУ, 2011. – С. 439–444.

21. Никифорова Э.М. Керамические облицовочные материалы на основе кварцосодержащих отходов промышленности / Э.М. Никифорова, **Р.Г. Еромасов**, Т.В. Антонова, Я.А. Агаркова // В сб. научных трудов: Молодежь и наука. Материалы Всероссийской научно-технической конференции. Красноярск: СФУ, 2012.

22. Никифорова Э.М. Влияние гранулометрического состава шихты на структуру и свойства керамических облицовочных материалов на основе нефелинового шлама / Э.М. Никифорова, **Р.Г. Еромасов**, Я.С. Масловский, А.Е. Колосов // В сб. научных трудов: Молодежь и наука. Материалы Всероссийской научно-технической конференции. Красноярск: СФУ, 2012.

23. Никифорова Э.М. Регулирование процесса спекания высококремнеземистых керамических масс / Э.М. Никифорова, **Р.Г. Еромасов**, С.С. Тюпкин, Ю.И. Клобертанц, С.В. Ставцева // В сб. научных трудов: Молодежь и наука. Материалы Всероссийской научно-технической конференции. Красноярск: СФУ, 2012.

24. Пат.2412129 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132 (2006.1). Сырьевая смесь для производства керамической облицовочной плитки / Никифорова Э.М., **Еромасов Р.Г.**, Никифоров А.И.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2009127913/03; заявл. 20.07.2009; опубл. 20.02.2011 Бюл. №5.

25. Пат.2420484 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132 (2006.1). Керамическая масса / Никифорова Э.М., **Еромасов Р.Г.**; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2010103235/03; заявл. 01.02.2010; опубл. 10.06.2011 Бюл. №16.

26. Пат.2422399 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132 (2006.1). Керамическая масса / Никифорова Э.М., **Еромасов Р.Г.**; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2010104057/03; заявл. 05.02.2010; опубл. 27.06.2011 Бюл. №18.

27. Пат.2431625 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132 (2006.01). Способ изготовления облицовочной керамики. / **Еромасов Р.Г.**, Никифорова Э.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2010116442/03; заявл. 26.04.2010; опубл. 20.10.2011 Бюл. №29.

28. Пат.2476405 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/16 (2006.01). Сырьевая смесь для получения облицовочной керамики. / **Еромасов Р.Г.**, Никифорова Э.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2011126175/03; заявл.24.06.2011; опубл.27.02.2013 Бюл. №6.

29. Никифорова Э.М. Исследование процессов формирования кристаллизационных структур облицовочной керамики на основе отработанной формовочной горелой земли литейного производства / Э.М. Никифорова, **Р.Г. Еромасов**, Ю.И. Клобертанц, С.В. Ставцева // В сб. научных трудов: Молодежь и наука. Материалы Всероссийской научно-технической конференции. Красноярск: СФУ, 2013.

30. Никифорова Э.М. Физико-химические особенности формирования структуры облицовочной керамики на основе нефелинового шлама / Э.М. Никифорова, **Р.Г. Еромасов**, С.С. Тюпкин, Н.В. Ахпашева // В сб. научных трудов: Молодежь и наука. Материалы Всероссийской научно-технической конференции. Красноярск: СФУ, 2013.

31. Пат.2485075 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/14 (2006.01). Способ получения керамического композиционного материала. / Никифорова Э.М., **Еромасов Р.Г.**; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2011154405/03; заявл. 29.12.2011; опубл. 20.06.2013 Бюл. №17.

32. Пат.2491249 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132 (2006.01). Керамическая масса. / Никифорова Э.М., **Еромасов Р.Г.** заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2012112572/03; заявл. 30.03.2012; опубл.27.08.2013 Бюл. №24.

33. Пат.020225 Евразийский Союз, Int.Cl. С 04 В 33/132 (2006.01).Керамическая масса. / Никифорова Э.М., **Еромасов Р.Г.** заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №201200679; заявл. 30.05.2012; опубл.30.09.2014 Бюл. №8.