

ВІДГУК

офіційного опонента Геворкяна Едвіна Спартаківича на дисертаційну роботу Крахмаль Юлії Олександрівни на тему: „Силікаткальцієві легковагі вироби, що отримані прямим твердофазовим синтезом з сировинних матеріалів України”, поданої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Актуальність теми. В останні роки у світовій практиці для футерівки металотрактів для лиття алюмінію, а також теплоізоляції теплових агрегатів виробництва алюмінію знайшли широке використання силікаткальцієві вироби як синтезовані, так і на основі природного воластоніту. Силікаткальцієві вироби характеризуються високими показниками експлуатаційних характеристик, а саме відсутністю змочуваності та хімічної взаємодії з розплавом алюмінію, низькими показниками уявної щільності ($0,3\text{--}1,3\text{ г/см}^3$) і теплопровідності ($0,12\text{--}0,20\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$). Основна фаза у вказаних виробках представлена β -воластонітом, який при температурі $\sim 1150\text{ }^\circ\text{C}$ переходить у високотемпературну модифікацію α -воластоніт (псевдоволастоніт) зі зміною об'єму.

В Україні відсутні природний воластоніт і виробництво силікаткальцієвих легковагих виробів як синтезованих, так і на основі природного воластоніту. На підприємствах з виробництва вторинного алюмінію для футерівки міксерів, плавильних печей та інших теплових агрегатів застосовують шамотні легковагі вироби вітчизняного виробництва, теплопровідність яких у $\sim 2\text{--}3$ рази більше ніж у імпортованих силікаткальцієвих легковагих виробів. Для футерівки металотракту для лиття алюмінію використовують, в основному, азбестовмісні матеріали, які в процесі експлуатації вимиваються потоком розплавленого алюмінію, утворюючи неметалеві включення і погіршують якість алюмінієвих відливок.

Таким чином, дисертаційна робота Крахмаль Ю. О., що спрямована на вирішення науково-прикладної задачі розробки технології та впровадження у вітчизняне виробництво силікаткальцієвих легковагих виробів, які поєднують одночасно підвищені теплоізоляційні характеристики та стійкість до розплаву алюмінію, а також мають стабільний фазовий склад за рахунок утворення у виробках як основної фази псевдоволастоніту є актуальною.

Дисертаційна робота виконувалась згідно з тематичним планом науково-дослідних робіт ПАТ „УКРНДІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО” (№№ ДР 0105U008207, 0107U004262, 0112U003304), що також підтверджує її актуальність та наукову вагомість.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Сформульовані в роботі висновки та наукові положення ґрунтуються на детальному аналізі науково-технічних джерел за темою дисертації та експериментальних даних, які одержано з використанням відомих стандартних методів (хімічний, петрографічний, рентгенофазовий, електронномікроскопічний, диференційно-термічний та інші). Результати теоретичних розрахунків і експериментальних даних взаємоузгоджені і все це свідчить про достовірність отриманих результатів.

Наукова новизна дисертаційної роботи Крахмаль Ю.О. полягає у тому, що вперше:

- встановлено на підставі термодинамічного аналізу твердофазових реакцій утворення воластоніту з сировинних сумішей з нестехіометричним (0,9) і стехіометричним (1) співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, виготовлених з крейди, гіпсу напівводяного і кварцу, а також з чистих оксидів кальцію і кремнію, що у температурному інтервалі 1220–1420°C реакція проходить з утворенням воластоніту для усіх складів. Визначено, що для суміші з крейди, гіпсу напівводяного і кварцу з нестехіометричним співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ воластоніт утворюється при більш низькій температурі (577 °C) у порівнянні з такою ж сумішшю із стехіометричним співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ (927 °C);

- встановлено, що утворення псевдоволастоніту у суміші з крейди, гіпсу напівводяного і кварцу з нестехіометричним співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ (~0,9), при термообробці протікає поступово через проміжні сполуки – ларніт і β -воластоніт;

- експериментально визначено, що високий вихід псевдоволастоніту (до 92 об. %), одержаного шляхом прямого твердофазового синтезу безпосередньо у виробі, забезпечується за рахунок використання комбінованого вапновміщуючого матеріалу, що складається з крейди і гіпсу напівводяного у співвідношенні 3: 1 у перерахунку на CaO ;

- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено, що незмінність фазового складу силікаткальцієвих легковагих виробів, а також виключення об'ємних змін при поліморфному перетворенні воластоніту у псевдоволастоніт при їх службі в теплових агрегатах забезпечується за рахунок цілеспрямованого синтезу у виробках псевдоволастоніту при їх термообробці;

- експериментально доведено, що створення мікропористої структури силікаткальцієвих легковагих виробів забезпечується за рахунок використання як основного пороутворювача води, що утримується в структурі сирцю гіпсом і видаляється при термообробці, внаслідок чого вироби характеризуються низькою теплопровідністю.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Значимість дисертаційної роботи Крахмаль Ю.О. для науки визначається її науковою новизною, наведеною вище.

Практичний внесок здобувача полягає в тому, що вперше запропоновано новий спосіб отримання силікаткальцієвих легковагих виробів, заснований на використанні як основного пороутворювача води, що утримується в структурі сирцю гіпсом, у результаті видалення якої на етапі термообробки у виробках утворюється мікропориста структура. Технічну новизну розробки захищено 3 патентами України на склади і спосіб виготовлення силікаткальцієвих легковагих виробів.

Розроблену технологію силікаткальцієвих легковагих виробів з низькими показниками уявної щільності та теплопровідності, високим вмістом псевдоволастоніту, що утворюється шляхом твердофазового синтезу безпосередньо у виробках, стійких до дії розплаву алюмінію, впроваджено у вітчизняну промисловість в умовах ПАТ „УКРНДІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО”. Згідно з розробленою технологією виготовлено дослідні партії виробів, які встановлено на ТОВ „АФАЛІНА” (м. Харків) у футерівку зливного жолобу печі плавки вторинного алюмінію і дверці плавильної печі відповідно.

Повнота викладення матеріалів дисертації у друку.

Результати наукових досліджень, які наведено в дисертаційній роботі, відображено у 16 друкованих працях співавтором яких є здобувач. Серед них 5 статей у фахових виданнях України, 1 – в іноземному періодичному фаховому виданні та 3 патенти України на винахід. Крім того, результати дослі-

джень пройшли апробацію на 7 міжнародних науково-технічних конференціях і відображено відповідно у 7 тезах доповідей. Висвітлені в публікаціях матеріали дисертаційної роботи відображають головні наукові положення та результати експериментальних досліджень дисертаційної роботи, а сформульовані висновки в повній мірі висвітлюють досягнуті результати.

Аналіз та оцінка змісту роботи.

Дисертаційну роботу представлено рукописом на 184 сторінках та складається з вступу, 7 розділів, висновків та 6 додатків. Робота містить 10 рисунків по тексту; 21 рисунок на 18 окремих сторінках; 15 таблиць по тексту; 8 таблиць на 9 окремих сторінках; список з 195 використаних науково-технічних джерел на 23 сторінках; 6 додатків на 12 сторінках.

У вступі викладено актуальність проблеми, сформульовано мету роботи та задачі, які необхідно вирішити для її досягнення, викладено наукову новизну роботи та практичне значення результатів, які одержано автором.

У першому розділі надано огляд науково-технічної літератури з різних питань: розглянуто різні види легковагих виробів з точки зору застосування їх в алюмінієвої промисловості і зроблено висновок стосовно доцільності розробки вітчизняної технології силікаткальцієвих легковагих виробів; показано, що у зв'язку з відсутністю в Україні родовищ природного воластоніту перспективною задачею є його синтез у виробках з доступних вітчизняних вапно- і кремнеземвміщуючих сировинних матеріалів; розглянуто способи отримання легковагих виробів і відзначено, що для формування силікаткальцієвих легковагих виробів найбільш доцільним є спосіб лиття, оскільки він дозволяє отримати вироби з низькою уявною щільністю і теплопровідністю; на підставі аналізу способів синтезу воластоніту зроблено висновок, що для його отримання найбільш доцільним є прямиий твердофазовий синтез безпосередньо у виробках при їх термообробці та відзначено перевагу отримання у виробках високотемпературної модифікації воластоніту – псевдоволастоніту; розглянуто вимоги для матеріалів, що використовуються у контакті з розплавом алюмінію та зроблено висновок, що для задовільної служби в контакті з розплавом алюмінію доцільно, щоб основна мінералогічна складова виробів була представлена матеріалом, який не змочується та не взаємодіє з розплавом алюмінію, а саме воластонітом.

У другому розділі наведено характеристики сировинних матеріалів, які використано в роботі та приведено їх термограми, технології приготу-

вання дослідних мас і виготовлення зразків. Наведено перелік стандартних методів досліджень, за якими визначали властивості мас, легковагих зразків та виробів.

У третьому розділі викладено результати досліджень, які спрямовані на встановлення залежностей властивостей та фазового складу силікаткальцієвих легковагих виробів від виду та кількості вапновміщуючого компонента (крейди, гіпсу напівводяного, вапна гашеного і портландцементу), а також від кількості гіпсу і портландцементу у комбінованому вапновміщуючому матеріалі.

Автором на підставі проведених досліджень встановлено раціональний склад шихти, що містить комбінований вапновміщуючий матеріал із співвідношенням крейда: гіпс у перерахунку на CaO 3: 1 (43 мас. % крейди, 20 мас. % гіпсу напівводяного і 37 мас. % кварцового піску), який дозволяє отримати зразки після випалу при температурі 1320 °С з уявною щільністю 960 кг/м³ і границею міцності при стисненні 6,9 МПа. Визначено, що використання вказаного співвідношення забезпечує високий вихід псевдоволластоніту (до 92 об. %), одержаного шляхом твердофазового синтезу безпосередньо у виробі при термообробці.

У результаті дослідження залежності властивостей та фазового складу силікаткальцієвих легковагих зразків від виду та дисперсності кремнеземвміщуючого компонента встановлено доцільність використання для виготовлення силікаткальцієвих легковагих виробів кварцу молотого пиловидного з переважним розміром зерен 4–20 мкм, що дозволяє отримати вироби з уявною щільністю 800–900 кг/м³ та вмістом псевдоволластоніту 91–93 об. %.

Автором досліджено вплив вологості маси на її властивості та властивості силікаткальцієвих легковагих зразків на основі крейди, гіпсу напівводяного та кварцу пиловидного та встановлено найбільш ефективну вологість маси (33 %), яка дозволяє отримати зразки з низькою уявною щільністю (850 кг/м³) і високою границею міцності при стисненні (5,6 МПа) після випалу при температурі 1320 °С.

Результати досліджень, які наведено у цьому розділі, використано при розробці технологічних параметрів виготовлення силікаткальцієвих легковагих виробів з уявною щільністю менше 1,0 г/см³.

У четвертому розділі представлено результати досліджень з розробки силікаткальцієвих легковагих виробів з уявною щільністю менше 0,6 г/см³ з

використанням додаткових пороутворювачів, в якості яких використано піноутворюючі добавки.

На підставі досліджень впливу кількості добавок різних видів синтетичних піноутворювачів на властивості силікаткальцієвих легковагих зразків запропоновано використання піноутворювачів „Піностром” (0,04 %) та „Hostapur” (0,03 %), для отримання легковагих виробів з низькою уявною щільністю (відповідно 0,6 і 0,5 г/см³) і високою границею міцності при стисненні (відповідно 1,8 і 1,6 МПа) після випалу при температурі 1280 °С.

У п'ятому розділі наведено термодинамічні розрахунки та результати експериментальних досліджень процесів фазоутворення при термообробці силікаткальцієвих легковагих виробів, а також досліджено залежність властивостей силікаткальцієвих легковагих виробів від температури випалу.

У результаті термодинамічного аналізу твердофазових реакцій утворення воластоніту з сировинних сумішей з нестехіометричним (0,9) і стехіометричним (1) співвідношенням CaO: SiO₂, виготовлених з крейди, гіпсу напівводяного і кварцу, а також з чистих оксидів кальцію і кремнію встановлено, що у температурному інтервалі 1220–1420 °С реакція проходить для усіх складів. Відзначено, що у суміші з крейди, гіпсу напівводяного і кварцу з нестехіометричним співвідношенням CaO : SiO₂ воластоніт утворюється при більш низькій температурі (577 °С) у порівнянні з такою ж сумішшю із стехіометричним співвідношенням CaO : SiO₂ (927 °С).

Автором проведено дослідження процесів фазоутворення у силікаткальцієвих легковагих зразках складу, що містить крейду, гіпс напівводяний і кварц пиловидний із співвідношення CaO : SiO₂ ~ 0,9, та у суміші з хімічно чистих оксидів кальцію і кремнію з таким самим співвідношення CaO : SiO₂. Встановлено, що утворення псевдоволастоніту у суміші з крейди, гіпсу напівводяного і кварцу пиловидного протікає поступово через утворення проміжних сполук – ларніту і β-воластоніту, також як і у суміші з хімічно чистих оксидів кальцію і кремнію. Псевдоволастоніт спостерігається у зразках обох складів при температурі 1200 °С, але у суміші з крейди, гіпсу і кварцу утворюється його більше. Значне збільшення його кількості спостерігається при температурі 1300–1350 °С.

На підставі дослідження впливу температури випалу на властивості і фазовий склад силікаткальцієвих легковагих зразків на основі крейди, гіпсу та кварцу, виготовлених без та з добавкою піноутворювача визначено ефек-

тивні температури випалу вказаних зразків (відповідно 1320 і 1280 °С), які дозволяють отримати міцні вироби з високим вмістом псевдоволластоніту. Також розроблено раціональний режим випалу виробів, який дозволяє отримати вироби без деформації, що не потребують механічної обробки.

Шостий розділ присвячено дослідженню хімічного та фазового складу, структури, фізико-механічних, термомеханічних та теплофізичних характеристик дослідних зразків силікаткальцієвих легковагих виробів з уявною щільністю $<1,0$ і $<0,6$ г/см³ (відповідно без та з добавкою піноутворювача).

Встановлено, що фазовий склад дослідних зразків виробів з уявною щільністю $<1,0$ і $<0,6$ г/см³ представлений псевдоволластонітом (відповідно до 93 і 88 об. %). На підставі дослідження структури дослідних зразків виробів за допомогою петрографічного та електронномікроскопічного методів аналізу визначено, що вони характеризуються мікропористою структурою, однак зразки з уявною щільністю $<1,0$ г/см³, що виготовлено з використанням як основний пороутворювач воду, мають більш дрібнопористу структуру у порівнянні з виробами з уявною щільністю $<0,6$ г/см³, виготовленими із застосуванням піноутворювача.

Встановлено, що дослідні вироби з уявною щільністю $<1,0$ і $<0,6$ г/см³ рекомендовані для служби до температур відповідно 1300 і 1250 °С. Дослідженням залежності залишкових змін розмірів при нагріванні дослідних зразків виробів від часу витримки при температурі їх служби показано, що незмінність фазового складу силікаткальцієвих легковагих виробів, а також виключення об'ємних змін при поліморфному перетворенні волластоніту у псевдоволластоніт при їх службі в теплових агрегатах забезпечується за рахунок цілеспрямованого синтезу у виробках псевдоволластоніту при їх термообробці.

Досліджено температурну залежність теплопровідності дослідних зразків виробів з уявною щільністю $<1,0$ і $<0,6$ г/см³ та для порівняння промислових крупнопористих шамотних легковагих виробів. Встановлено, що теплопровідність дослідних зразків виробів, що мають мікропористу структуру, у $\sim 1,2$ – $2,5$ рази має більш низькі значення порівняно з крупнопористими шамотними легковагими виробами при близьких значеннях їх щільності.

На підставі оцінки стійкості дослідних зразків виробів до розплаву алюмінію зроблено висновок, що розроблені вироби завдяки високому вміс-

ту псевдолоастаніту у них стійкі до розплаву алюмінію та можуть бути використані замість азбествміщуючих матеріалів.

У сьомому розділі наведено практичне застосування розробленої технології силікаткальцієвих легковагих виробів з уявною щільністю $<1,0$ (марка СКЛ-1,0) і $<0,6$ г/см³ (марка СКЛ-0,6).

Розроблену технологію освоєно та впроваджено у виробництво у ПАТ „УКРНДІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО”. Дослідні партії силікаткальцієвих легковагих виробів марок СКЛ-1,0 і СКЛ-0,6 встановлено на ТОВ „АФАЛІНА” (м. Харків) у футерівку зливного жолобу печі плавки вторинного алюмінію і дверці плавильної печі відповідно.

В результаті проведених в роботі досліджень здобувачем розроблено технологію силікаткальцієвих легковагих виробів, що отримані прямим твердофазовим синтезом з сировинних матеріалів України, з високими показниками властивостей, технологія виготовлення яких впроваджена у виробництво.

Сформульовані здобувачем висновки повністю відповідають задачам досліджень та стисло відображають головні отримані наукові положення та закономірності.

Список використаних джерел досить повний і охоплює сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації із 195 найменувань.

Зміст автореферату відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває внесок здобувача в наукові результати та практичну цінність роботи.

Зауваження по дисертаційній роботі.

1. В роботі відсутні методи планування експериментів для оптимізації складів та технологічних параметрів отримання силікаткальцієвих легковагих виробів.

2. На наш погляд, не коректно стверджувати, що основним пороутворювачем у силікаткальцієвих легковагих виробках є гідратна вода гіпсового в'язучого, оскільки на створення пористої структури виробів також впливає газова фаза внаслідок декорбонізації CaCO_3 та десульфурзації CaSO_4 при випалі виробів.

3. У розділі 4, що присвячений дослідженню впливу кількості піноутворюючих добавок на властивості мас та силікаткальцієвих легковагих зразків зроблено висновок, що найбільш ефективними піноутворюючими доба-

вками є „Піностром” і „Hostapur” порівняно з „Морпен”. На наш погляд слід було б отриманні результати розглянути з точки зору хімічної природи піноутворюючих добавок, яка імовірно і обумовила різницю у властивостях мас та зразків.

4. На нашу думку термодинамічні розрахунки, приведені у розділі 5 дисертації, бажано було б надати перед експериментальною частиною.

5. З тексту дисертації неясно чому дослідження пористої структури розроблених силікаткальцієвих легковагих виробів проводили тільки методом оптичної мікроскопії, а метод ртутної порометрії не використовували, адже результати, отримані вказаним методом, дозволяють більш детально дослідити пористу структуру матеріалів, у тому числі розподіл пор за розміром.

6. У розділі 6 автором для дослідження стійкості до розплаву алюмінію силікаткальцієвих легковагих виробів з уявною щільність менш $1,0 \text{ г/см}^3$ використана методика, яка відрізняється від стандартних методів. Тому, бажано для більшої об’єктивності отриманих результатів, провести дослідження стійкості до розплаву алюмінію матеріалів, які в даний час використовуються у порівнянні з розробленими силікаткальцієвими легковагими виробами.

7. На мій погляд слід було провести додаткові дослідження з приводу змочуваності силікаткальцієвих легковагих виробів розплавом алюмінію у зв’язку з тим, що розроблені вироби характеризуються мікропористою структурою.

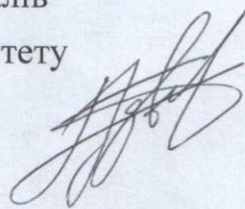
Однак наведені зауваження не спростовують основних висновків даної дисертаційної роботи та не впливають на її загальну позитивну оцінку.

Висновок.

В результаті розгляду дисертаційної роботи Крахмаль Юлії Олександрівни: „Силікаткальцієві легковагі вироби, що отримані прямим твердофазовим синтезом з сировинних матеріалів України”, яку подано на здобуття наукового ступеня кандидату технічних наук, встановлено, що вона є завершеною науково-дослідною роботою, в якій на основі ґрунтовних досліджень розв’язані важливі задачі, спрямовані на розробку технології силікаткальцієвих легковагих виробів, що поєднують одночасно підвищені теплоізоляційні характеристики та стійкість до розплаву алюмінію, а також зі стабільним фазовим складом за рахунок утворення у виробах як основної фази псевдодоластоніту.

Вважаю, що за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості наукових положень, достовірністю, науковою новизною, теоретичною та практичною цінністю, об'ємом і рівнем одержаних результатів, висновків, сформульованих в дисертації, повнотою їх викладу в опублікованих працях, представлена дисертаційна робота повністю відповідає паспорту спеціальності 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів та вимогам п.п. 9, 11, 12 положення “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника” щодо кандидатських дисертацій, а її автор Крахмаль Юлія Олександрівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук.

Офіційний опонент,
 доктор технічних наук, професор,
 професор кафедри якості,
 стандартизації, сертифікації
 та технології виготовлення матеріалів
 Українського державного університету
 залізничного транспорту



Е.С. Геворкян



Особистий підпис
 Свідчую 16.12.2015 р.
 Завідуючий канцелярією
 УкрДУЗТ

Геворкян Е.С.

