

ВІДГУК

офіційного опонента Пісчанської Вікторії Вікторівни на дисертаційну роботу Крахмаль Юлії Олександрівни «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. Перспективним напрямком у вирішенні проблем енергозбереження є використання ефективних видів теплової ізоляції, застосування якої забезпечує зниження втрат тепла у навколишнє середовище та економію паливно-енергетичних ресурсів для проведення високотемпературних процесів у промислових теплових агрегатах різного призначення. Практична реалізація підвищення потенціалу енергозбереження вимагає застосування нових видів теплоізоляційних матеріалів, які відрізняються ефективним поєднанням фізико-хімічних і теплофізичних властивостей, конструкційною міцністю та хімічною стійкістю, що дозволяє їх використовувати в якості відкритої ізоляції в умовах контактуючої дії з агресивним середовищем теплових агрегатів.

Особливого значення набуває проблема створення нових видів легковагих виробів, які використовуються у футеровках металотрактів для лиття алюмінію і теплоізоляції агрегатів у промисловості з виробництва алюмінію та характеризуються високою хімічною стійкістю до розплавів алюмінію, виробництво яких в Україні відсутнє. Тому тема дисертаційної роботи, яка пов'язана з необхідністю розробки науково обґрунтованих параметрів технології виготовлення ефективних видів пористих силікаткальцієвих легковагих виробів на основі недефіцитної сировини, хіміко-мінералогічний склад якої надає можливість спрямованого регулювання фізико-хімічних процесів твердофазового синтезу заданих фаз і формування міцної пористої структури виробів з високим експлуатаційним ресурсом є актуальною.

Підтвердженням актуальності теми дисертаційної роботи є її **зв'язок з науковими програмами, планами і темами.** Дисертаційна робота виконувалася відповідно до тематичних планів науково-дослідних робіт

ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО»: „Дослідження по розробці технології силікаткальцієвих легковагих виробів” (№ ДР 0105U008207), „Удосконалення технології виготовлення силікаткальцієвих легковагих виробів” (№ ДР 0107U004262), „Доробка технологій теплоізоляційних легковагих вогнетривких виробів і бетонів та випуск дослідних партій” (№ ДР 0112U003304).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації підтверджується результатами послідовного вирішення задач, які сформульовано у роботі відповідно до поставленої мети; всебічним аналізом результатів експериментальних досліджень хіміко-мінералогічного складу матеріалів, особливостей формування текстури пористих виробів, що отримано з використанням достовірних взаємодоповнюючих сучасних методів: рентгенофазового, диференційно-термічного і петрографічного аналізів та електронної мікроскопії, термодинамічного аналізу хімічних реакцій, стандартних методів визначення фізико-механічних властивостей легковагих виробів.

Основні **наукові здобутки** роботи визначаються, як встановлення закономірностей протікання високотемпературних фізико-хімічних процесів твердофазового синтезу псевдоволластоніту у взаємозв'язку з хіміко-мінералогічними характеристиками сировинних матеріалів і речовинним складом композиційних сумішей, що визначає особливості формування пористої структури та фізико-технічних характеристик легковагих виробів. Встановлення цих закономірностей і визначає хіміко-технологічний потенціал системи та надає інструмент для спрямованого регулювання процесів структуро- та фазоутворення, реалізації можливості створення технології виготовлення нових силікаткальцієвих легковагів з комплексом заданих властивостей.

На підставі всебічного логічно-системного аналізу даних експериментальних досліджень та виявлених закономірностей автором сформульовано **наукову новизну одержаних результатів**, яка полягає в наступному. Теоретично та експериментально обґрунтовано хіміко-мінералогічні особливості вихідних сировинних матеріалів (крейда, гіпс напівводяний, кварц), які у складі композиційних сумішей за рахунок наявності певної комбінації мінеральних складових та регулювання температурними параметрами високотемпературного випалу забезпечують

реалізацію твердофазового синтезу псевдоволластоніту, що у поєднанні з визначальною функцією води як основного пороутворювача, обумовлює формування однорідної пористої та міцної структури виробів. За результатами термодинамічного аналізу твердофазових реакцій утворення волластоніту з сировинних сумішей з нестехіометричним (0,9) і стехіометричним (1) співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, виготовлених із кальцій та кремнійвміщуючих сировинних матеріалів, а також із хімічно чистих оксидів кальцію і кремнію встановлено, що у температурному інтервалі 1220 – 1420 °C синтезується волластоніт. Визначено, що для композиційної суміші з крейди, гіпсу напівводяного і кварцу з нестехіометричним співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ волластоніт 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 псевдоволластоніту у суміші з крейди, гіпсу напівводяного і кварцу з нестехіометричним співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, що становить ~0,9, при термообробці протікає поступово через проміжні сполуки – ларніт і β -волластоніт, як і для чистих оксидів. Експериментально доведено, що використання комбінованого кальційвміщуючого матеріалу представленого сумішшю крейди і гіпсу напівводяного у співвідношенні 3 : 1 у перерахунку на CaO забезпечує спрямований твердофазовий синтез псевдоволластоніту (до 92 об.%) безпосередньо у виробі при одноразовій термообробці, що забезпечує незмінність фазового складу силікаткальцієвих легковагих виробів та їх об'ємних змін при поліморфному перетворенні волластоніту у псевдоволластоніт при їх експлуатації в теплових агрегатах. Встановлено, що формування мікропористої структури силікаткальцієвих легковагих виробів з низькою теплопровідністю забезпечується за рахунок використання як основного пороутворювача води, що утримується в структурі сирцю гіпсом і видаляється при термообробці.

Виявлені за результатами експериментальних та теоретичних досліджень закономірності щодо отримання силікаткальцієвих легковагих виробів у сукупності сприяють розвитку технологічних основ щодо створення пористих теплоізоляційних виробів з низькою теплопровідністю та хімічною стійкістю до дії розплаву алюмінію.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробці складів та технології виготовлення нових видів силікаткальцієвих легковагих

виробів з низькою теплопровідністю та стійкістю до дії розплаву алюмінію, що сприятиме підвищенню конкурентоздатності продукції українських виробників, вирішенню проблем підвищення тривалості експлуатації футеровок теплових агрегатів з виробництва алюмінію.

Наукова і технічна новизна розробок здобувача підтверджена патентами України №80039 «Склад шихти для виготовлення легковагих воластонітових виробів», №85720 «Сировинна суміш для виготовлення керамічних теплоізоляційних матеріалів», №93092 «Спосіб виготовлення синтетичного воластоніту».

Аналіз змісту роботи. Дисертаційна робота Крахмаль Ю.О. складається зі вступу, 7 розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел (195 найменувань), 6 додатків і викладена на 184 сторінках машинописного тексту.

Зміст дисертаційної роботи характеризується логічним та послідовним вирішенням задач дослідження поставлених згідно до мети, науково обґрунтованим аналізом отриманих результатів досліджень та встановлених закономірностей.

У вступі автором обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі науково-дослідної роботи, викладено наукову новизну та практичну значимість роботи, означено особистий внесок здобувача, наведено відомості щодо апробації роботи та надано загальну характеристику дисертаційної роботи.

Перший розділ присвячено аналітичному огляду науково-технічної літератури з питань застосування різних видів легковагих виробів в алюмінієвої промисловості, проаналізовано різні види теплоізоляційних виробів та визначено перспективність використання силікаткальцієвих легковагих виробів зі щільністю $0,3 - 1,3 \text{ г/см}^3$, які за комплексом фізико-технічних властивостей, експлуатаційним ресурсом відрізняються суттєвими перевагами у порівнянні з іншими видами традиційної теплоізоляції.

На підставі аналізу діаграми стану системи $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ щодо процесів фазоутворення, характеристик основних мінералогічних фаз та їх поліморфних модифікацій, автором визначено переваги синтезу високотемпературної модифікації воластоніту – псевдоволастоніту, який забезпечує відсутність об'ємних змін та збереження сталості об'єму виробів у процесі експлуатації у футеровках теплових агрегатів.

Автор роботи достатньо глибоко вивчив, систематизував та виклав дані щодо розвитку наукових основ синтезу та технологічних способів виготовлення силікаткальцієвих легковагих виробів з використанням широкого спектру сировинних матеріалів. Шляхом критичної оцінки технологічних особливостей способів отримання легковагих виробів, хімічного та мінералогічного складу складових шихтових матеріалів, гранулометричного складу та способів підготовки матеріалів автором обґрунтовано перспективність використання в якості кальційвміщуючої сировини напівводяного гіпсу та портландцементу і економічну доцільність виготовлення силікаткальцієвих легковагих виробів із використанням високотемпературного випалу виробів, варіювання параметрами якого надає можливість спрямовано регулювати процеси фазоутворення і мінералогічний склад продуктів твердофазового синтезу заданих фаз. Визначено, що для формування силікаткальцієвих легковагих виробів, які характеризуються низькою уявною щільністю і теплопровідністю, найбільш доцільним є спосіб лиття.

На підставі аналізу даних науково-технічної та патентної літератури автором обґрунтовано основні напрямки та задачі досліджень.

У другому розділі наведено відомості щодо методів проведення експериментальних досліджень і приладів, які призначено для дослідження фізико-хімічних процесів та структурно-фазових перетворень при випалі дослідних зразків, описано методики приготування мас, формування зразків та їх подальшої термічної обробки. Розділ містить результати досліджень хімічного та мінералогічного складу сировини, властивостей в'язучих матеріалів, фазових перетворень у сировині та відомості щодо характеристик піноутворюючих добавок, дисперсності кремнеземистої сировини.

У третьому розділі представлено результати досліджень щодо отримання силікаткальцієвих легковагих виробів із уявною щільністю менше $1,0 \text{ г/см}^3$. Автор у логічній послідовності спланував та реалізував проведення досліджень щодо визначення впливу виду та кількості кальційвміщуючого компоненту (крейди, гіпсу напівводяного, вапна гашеного і портландцементу), виду та дисперсності кременеземвміщуючої сировини, параметрів приготування маси та термічної обробки на фазовий склад і фізико-технічні властивості силікаткальцієвих легковагих зразків. На підставі всебічного аналізу результатів досліджень та встановлених закономірностей

визначено раціональний склад шихтових матеріалів, який містить комбінований кальційвміщуючий матеріал із співвідношенням крейда : гіпс у перерахунку на СаО 3 : 1 і при температурі випалу 1320 °С забезпечує високий вихід псевдолостоніту (до 92 об. %) та отримання легковагів зразків з уявною щільністю 0,96 г/см³ і підвищеною механічною міцністю.

Проведеними дослідженнями щодо визначення впливу дисперсності кремнеземвміщуючої сировини різних родовищ на мінералогічний склад і властивості силікаткальцієвих легковагих зразків встановлено доцільність використання пиловидного кварцу з розміром зерен 4 – 20 мкм, що забезпечує зниження уявної щільності зразків до 0,8 – 0,9 г/см³ та вміст псевдолостоніту в межах 91–93 об. %.

Виявлені закономірності щодо впливу вологості дослідних мас в діапазоні 30 – 37 % на змінення показників розтікання та термінів тужавлення мас, щільності сирцю та властивості силікаткальцієвих легковагих зразків після випалу дозволили обґрунтувати вибір технологічної вологості маси (33 %), що забезпечує отримання зразків з низькою уявною щільністю – 0,85 г/см³ і границею міцності при стиску – 5,6 МПа.

Четвертий розділ містить результати досліджень щодо розробки силікаткальцієвих легковагих виробів з уявною щільністю менше 0,6 г/см³. Шляхом введення у склад дослідних мас добавок синтетичних піноутворювачів: „Піностром”, „Hostapur” і „Морпен” та варіювання їх вмісту в діапазоні 0,01 – 0,07 % визначено вплив добавок на характеристики мас та властивості випалених силікаткальцієвих легковагих зразків. Узагальнюючі результати досліджень визначено ефективний тип та вміст добавки піноутворювачів („Піностром” і „Hostapur”) і доведено принципову можливість отримання легковагих виробів з низькою уявною щільністю (0,6 – 0,5 г/см³) і високою границею міцності при стиску (1,8 – 1,6 МПа) після випалу при температурі 1280 °С.

Подальші дослідження, що наведені у **розділі 5**, спрямовано на вивчення процесів фазоутворення та їх вплив на властивості силікаткальцієвих легковагих зразків в залежності від параметрів термічної обробки.

На підставі проведеного термодинамічного аналізу твердофазових реакцій утворення лостоніту із сировинних сумішей з нестехіометричним

(0,9) і стехіометричним (1) співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, що містять крейду, гіпс і кварц, а також з чистих оксидів кальцію і кремнію визначено утворення воластоніту в температурному інтервалі 1220 – 1420 °С. Відзначено, що змінення стехіометричного співвідношення впливає на температуру утворення воластоніту, яка для суміші з крейди, гіпсу напівводяного і кварцу з нестехіометричним співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ складає 577 °С, а суміші із стехіометричним співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ – 927 °С. Визначено механізм та перебіг реакцій утворення псевдоволастоніту при температурі 1200 °С і вище із сумішей з нестехіометричним співвідношенням $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ (0,9), що протікає поступово через утворення проміжних сполук – ларніту і β -воластоніту.

Встановлені закономірності підтверджені результатами досліджень впливу температурно-часових режимів випалу експериментальних зразків в інтервалі температур 12050 – 1350 °С на комплекс взаємопов'язаних показників їх властивостей. Узагальнюючи результати досліджень оптимізовано параметри термічної обробки, а саме швидкість підйому температури, максимальна температура випалу, час ізотермічної витримки та охолодження зразків без добавки і з добавкою пороутворювача – 1320 °С (1280 °С) відповідно, які забезпечують отримання силікаткальцієвих легковагих зразків з уявною щільністю 0,8 – 0,9 г/см³ (0,6 – 0,5 г/см³) і границею міцності при стиску 5 – 6 МПа (1,8 – 1,6 МПа).

Подальші дослідження, що наведено у **розділі 6**, спрямовано на дослідження фазового складу, макро- і мікроструктури, показників властивостей, хімічної стійкості до дії розплаву алюмінію силікаткальцієвих легковагих виробів у вигляді цегли нормальних розмірів (230 x 114 x 65 мм), виготовлення яких здійснювалося за науково обґрунтованими оптимальними технологічними параметрами.

Переконливо доведено, що розроблений склад шихтових матеріалів, обрані технологічні параметри забезпечують протікання твердофазового синтезу псевдоволастоніту з визначеними морфологічними особливостями та сприяють розвитку процесів формування впорядкованих кристалічних структур в міжпорових перегородках матеріалу, що позитивно впливає на формування однорідної пористої структури виробів та забезпечує комплекс

фізико-механічних та термомеханічних властивостей виробів, що відповідає умовам їх експлуатації.

У **сьомому розділі** наведено розроблену технологічну схему виробництва силікаткальцієвих легковагів виробів, результати промислових випробувань, освоєння та впровадження технології виготовлення виробів марок СКЛ-1,0 і СКЛ-0,6 у виробництво у ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО», позитивні результати випробувань дослідних виробів у футерівках зливного жолобу печі плавки вторинного алюмінію і конструктивних елементах плавильної печі ТОВ „АФАЛІНА” (м. Харків), надано оцінку техніко-економічної ефективності від впровадження розробки. Аналіз показників властивостей виробів марок СКЛ-1,0 і СКЛ-0,6 показав, що за теплоізолюючими характеристиками силікаткальцієві легковагі не поступаються волостанітовим виробами зарубіжних виробників та шамотним легковагам, а за максимальною температурою застосування мають суттєві переваги.

Сформульовані в роботі **висновки** відповідають змісту проведених досліджень та тексту дисертаційної роботи, відбивають основні наукові результати роботи та визначають наукову значущість отриманих здобувачем результатів для подальшого розвитку уявлень щодо спрямованого регулювання процесів твердофазового синтезу псевдоволластоніту та структуроутворення пористих силікаткальцієвих легковагів виробів з комплексом заданих показників властивостей та високим експлуатаційним ресурсом.

Слід зазначити, що кожний з 7 розділів дисертаційної роботи Крахмаль Ю.О. має логічну завершеність, а структурні частини внутрішньо пов'язані між собою та становлять органічну єдність. Проведені автором експериментальні дослідження та встановлені закономірності визначили фізико-хімічні та технологічні резерви недефіцитних видів сировини України, що надає можливість спрямованого регулювання багатofакторних фізико-хімічних процесів твердофазового синтезу псевдоволластоніту та формування ефективної структури силікаткальцієвих легковагів виробів, що у сукупності сприяє розвитку технології виготовлення нових видів конкурентоспроможних теплоізоляційних матеріалів, застосування яких вирішує проблеми енергозбереження при експлуатації теплових агрегатів.

Теоретичні та експериментальні дослідження, які складають дану роботу, визначаються умілим застосуванням хімічних, фізико-механічних та структурно-фазових методів досліджень, що характеризує здобувача, як науковця високого фахового рівня. Не викликає сумніву самостійність виконання автором дисертаційної роботи.

Перелік використаних літературних джерел містить наукові роботи, присвячені питанням, які вирішувались у дисертаційній роботі.

У додатках наведено технологічні інструкції на виробництво дослідних партій силікаткальцієвих легковагів виробів, технічні умови на легковагі теплоізоляційні вироби, акт щодо впровадження технології силікаткальцієвих легковагів виробів на дослідному виробництві ПАТ «УкрНДІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО», акт випробувань силікаткальцієвих легковагів виробів у футеровках теплових агрегатів на підприємстві ТОВ „АФАЛІНА”, розрахунок економічного ефекту від впровадження розробленої технології.

Повнота викладення основних результатів роботи в наукових працях та оцінка змісту автореферату. Основні наукові результати дисертації здобувачем опубліковано у 16 наукових працях, з яких 5 статей у фахових науково-технічних виданнях України і 1 стаття в іноземному періодичному фаховому виданні, 7 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних науково-технічних конференціях, отримано 3 патенти України на винахід. Зміст автореферату повністю відповідає змісту дисертаційної роботи та основним положенням дисертації і достатньо повно відображає основні наукові результати, що отримано здобувачем.

Разом з цим по дисертаційній роботі є декілька зауважень і питань:

1. У розділі 2 (стор. 45) було б доцільно привести дані щодо тривалості подрібнення кварцового піску у вібраційному млині та співвідношення матеріалу і помольних тіл.

2. На рисунках даних диференційного-термічного аналізу вихідних матеріалів (рис. 2.1 – 2.3, стор. 49 – 51) відсутні позначки температур ендотермічних ефектів.

3. На рисунках рентгенограм представлених у роботі бажано було б навести значення дифракційних максимумів, що відповідають певним фазам.

4. З огляду на хімічний склад сировинних матеріалів (розділ 2, таблиця 2.2, стор. 44) і складів шихти для проведення досліджень, щодо вибору раціонального складу кальційвміщуючих матеріалів (розділ 3, п. 3.1.2, таблиця 3.5 стор. 68), бажано було б навести співвідношення $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, та з огляду на те, що вода виконує функцію пороутворювача, конкретизувати вміст вологи для кожної маси.

5. При проведенні досліджень щодо вибору параметрів випалу експериментальних зразків у діапазоні температур 1250 – 1350 °С (розділ 5, п. 5.3) витримка зразків при максимальній температурі складала 4 години. Чим пояснюється вибір тривалості витримки 8 годин?

6. З метою зниження температури випалу легковагих виробів в роботі було б доцільно розглянути можливість застосування добавок, які прискорюють утворення псевдоволостоніту та знижують температуру випалу виробів.

Проте зазначені зауваження не знижують наукову та практичну цінність проведених досліджень, не піддають сумніву основні наукові результати і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Висновок

Розглянувши дисертаційну роботу Крахмаль Юлії Олександрівни «Силікаткальцієві легковагі вироби, що отримані прямим твердофазовим синтезом з сировинних матеріалів України», подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, вважаю, що вона є завершеною науково-дослідною роботою і базується на обґрунтованих наукових положеннях та достовірних даних експериментальних досліджень, результатом якої стало вирішення важливих наукових та практичних задач спрямованих на розробку технології виготовлення теплоізоляційних силікаткальцієвих легковагих виробів із сировинних матеріалів України, які характеризуються низькою щільністю і теплопровідністю та високим експлуатаційним ресурсом.

Вважаю, що за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості наукових положень, достовірністю, науковою новизною, теоретичною та практичною цінністю, об'ємом досліджень і рівнем отриманих результатів, висновків, сформульованих в дисертації, повнотою їх викладення в опублікованих працях, представлена дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів та вимогам п.п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 року, що ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор Крахмаль Юлія Олександрівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Офіційний опонент, кандидат технічних наук, доцент кафедри металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України

Пісчанська В.В.

Особистий підпис к.т.н., доцента Пісчанської В.В. засвідчую:

Вчений секретар
Національної металургійної академії
України, к.т.н., проф.



Потап О.Ю.