

## ВІДГУК

офіційного опонента Пісчанської Вікторії Вікторівни  
на дисертаційну роботу Повшука Василя Володимировича  
«Нанозміцнені периклазовуглецеві вогнетриви для футерівки конвертерів  
з використанням комплексного антиоксиданту», представлену на здобуття  
наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності  
05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів  
161 – Хімічні технології та інженерія

**Актуальність теми.** Впровадження сучасних високотемпературних процесів у металургійному виробництві обумовило підвищення вимог до вогнетривів за термічною та хімічною стійкістю до руйнуючої дії розплавів металів і шлаків. Цим вимогам певною мірою відповідають вуглецьвміщуючі вогнетриви, зокрема безвипальні периклазовуглецеві вироби, які використовуються для футерівки основних агрегатів технологічного циклу виробництва сталі: конвертерів, електродугових печей, сталерозливних ковшів та інші.

В умовах зростаючої інтенсифікації киснево-конвертерних процесів, підвищення стійкості футерівки конвертерів досягається шляхом застосування диференційованих футерівок, які розроблені з урахуванням особливостей механізму зношування вогнетривів у різних елементах (зонах) конвертеру і забезпечують збалансований знос футерівки в цілому.

Покращення експлуатаційних характеристик периклазовуглецевих виробів, підвищення їх структурної, гарнісажної і термодинамічної зносостійкості забезпечується перш за все на стадії виготовлення виробів шляхом удосконалювання технології їх виробництва. Тому вибір відповідної сировини, а саме периклазу з мінімальним вмістом домішок, вуглецьвміщуючих матеріалів, раціонального зернового складу периклазу та вмісту вуглецю в діапазоні 5 – 14 % у виробах для футерівки різних елементів конструкції конвертеру, способів стабілізації вуглецю, регламенту приготування вогнетривкої маси, режимів пресування та термічної обробки напівфабрикатів визначають експлуатаційний ресурс периклазовуглецевих вогнетривів. Тому тема дисертаційної роботи, яка спрямована на розробку речовинних складів та технології виготовлення ефективних периклазовуглецевих вогнетривів із комплексом заданих фізико-хімічних властивостей і стійкістю до дії шлакового розплаву та окиснення, є актуальною як з точки зору подальшого розвитку наукових засад щодо способів стабілізації вуглецю, які уповільнюють або виключають окиснення вуглецю при одночасному зростанні структурної міцності виробів у широкому інтервалі

температур, так і за аспектами створення вогнетривів нового покоління, висока адаптаційна здатність яких до умов служби забезпечує рівну або кратну стійкість різних елементів футерівки конвертера.

Підтвердженням актуальності теми дисертаційної роботи є її зв'язок з науковими програмами, планами і темами: дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» відповідно до завдань НДР МОН України «Розробка основ синтезу наночастин в керамічних матрицях для дисипативного зміцнення КМ» (ДР № 0109U002413) та «Розробка вогнетривких композиційних матеріалів із використанням золь-гель процесу та промислових відходів» (ДР № 0113U000443).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації підтверджується результатами теоретичних та експериментальних досліджень, які отримано з використанням достовірних взаємодоповнюючих сучасних методів фізико-хімічних досліджень: рентгенофазового, диференційно-термічного та петрографічного аналізів, електронної мікроскопії, стандартних методик визначення показників властивостей експериментальних зразків і виробів, методів математичного планування експерименту, термодинамічного аналізу хімічних реакцій та узгодження результатів досліджень. Наукові положення дисертації, висновки і практичні рекомендації ґрунтуються на встановлених за результатами досліджень закономірностями, чітко сформульовані та містять нові наукові та практичні узагальнення, що є логічним підсумком проведених досліджень.

Достовірність результатів досліджень забезпечена застосуванням сучасних методів та приладів проведення наукових досліджень у матеріалознавстві. Наукові та практичні результати здобувача підтверджуються даними дослідно-промислових випробувань.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що автор на підґрунті виконаних теоретичних досліджень щодо будови системи  $Mg - Ni - O - C$  та фізико-хімічних перетворень синтезованих прекурсорів антиоксиданту нікелю при нагріванні обґрунтував і експериментально довів можливість нанозміцнення периклазовуглецевих вогнетривів за рахунок синтезу наповненої наночастками  $\beta-SiC$  та  $NiO$  вуглецевої матриці шляхом варіювання співвідношенням золь-гель добавок і компонентів прекурсорів нікелевого антиоксиданту, модифікуючих фенолформальдегідну смолу та графіт, що стало інструментом спрямованого регулювання структурної міцності вогнетривів футерівки. Встановлені закономірності щодо впливу

модифікаторів фенолформальдегідної смоли у складі периклазовуглецевих композицій з різним вмістом графіту внаслідок синтезу комплексного антиоксиданту  $Al + \beta-SiC + Ni (NiO)$ , який забезпечує стабілізацію вуглецю в широкому інтервалі температур і сприяє покращенню фізико-технічних і експлуатаційних характеристик периклазовуглецевих вогнетривів. Визначено механізм дії комплексного антиоксиданту, синтезованого з використанням ЕСТ-40 (або його золю) та солей нікелю, які забезпечують підвищення стійкості вуглецьвміщуючих матеріалів до окиснення за рахунок утворення щільного та міцного шару із наночастинок  $\beta-SiC$  та  $Ni (NiO)$  навколо часток графіту.

**Практичне значення одержаних результатів.** На підставі результатів досліджень розроблено речовинні та зернові склади периклазовуглецевих мас та флюсів, технологічні параметри та схему виготовлення периклазовуглецевих вогнетривів з використанням комплексного антиоксиданту на основі ЕСТ-40, оксалату нікелю та металічного алюмінію (Al); технологічну інструкцію на типовий «Технологічний процес виготовлення модифікованих безвипальних периклазовуглецевих вогнетривких виробів»; рекомендації щодо виготовлення периклазовуглецевих вогнетривів з використанням фенолформальдегідної смоли українських виробників, що забезпечило отримання вогнетривів з покращеними фізико-технічними показниками властивостей і стійкістю до окиснення. Технологічні параметри виготовлення флюсу розроблених складів пройшли апробацію при проведенні дослідно-промислових випробувань. Науково-технічна новизна розроблених складів та способів виготовлення периклазовуглецевих вогнетривів і флюсів підтверджена 3 патентами України на корисну модель. Отримані в дисертаційній роботі розробки впроваджено на ТОВ «ВО «Укрспецогнеупор» (м. Запоріжжя). Результати теоретичних та методологічних розробок впроваджено у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

**Оцінка змісту роботи.** Дисертаційна робота складається з анотацій двома мовами, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 215 сторінок; з них 37 рисунків за текстом, 17 рисунків на 10 сторінках; 57 таблиць в тексті 2 таблиці на 1 сторінці, список використаних джерел з 169 найменувань на 19 сторінках, 7 додатків на 21 сторінці.

Зміст дисертаційної роботи характеризується логічним та послідовним вирішенням задач досліджень, поставлених згідно до мети, характеризується послідовністю та достатньою аргументованістю викладення матеріалу щодо результатів теоретичних та експериментальних даних, встановлених

закономірностей та аналітичних залежностей, отриманих з використанням математичних і статистичних методів. Текст дисертаційної роботи викладено грамотною технічною мовою, стиль викладання науковий, чіткий, лаконічний та доступний для сприйняття. Висновки до кожного розділу дисертації в цілому відображають суть виконаних досліджень і тісно пов'язані з їх змістом.

**У вступі** 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.

**В першому розділі** розглянуто основні тенденції розвитку технології вуглецьвміщуючих вогнетривів, зокрема, периклазовуглецевих виробів, наведено основні види сировинних матеріалів для виробництва вогнетривів та надано їх оцінку, обґрунтовано доцільність використання фенолформальдегідних смол і графіту як вуглецьвміщуючих матеріалів, наведено сучасні уявлення щодо фізико-хімічних аспектів стабілізації вуглецю різними видами антиоксидантів. На підставі аналізу механізму дії антиоксидантів обґрунтовано доцільність використання SiC, SiO<sub>2</sub>, NiO, Al та обрано технологію їх введення у вогнетривку шихту шляхом модифікування фенолформальдегідної смоли та графіту. Також розглянуто особливості умов експлуатації вогнетривів у конвертері, визначено вплив різних факторів у технологічному процесі виробництва сталі в конвертері на стійкість вогнетривкої футерівки, проаналізовано фізико-хімічні показники властивостей вогнетривів різних виробників.

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

**У другому розділі** наведено характеристику хімічного складу вихідних матеріалів, методів експериментальних досліджень і приладів, які призначено для проведення досліджень фізико-хімічних процесів та структурно-фазових перетворень, визначення показників властивостей експериментальних зразків; наведено методики проведення термодинамічних розрахунків, алгоритму математичної обробки експериментальних даних при реалізації математичних методів планування експерименту; викладено хімізм, методику та параметри синтезу прекурсорів антиоксиданту – оксалату нікелю з солей нікелю і щавлевої кислоти і прекурсорів нікелевого антиоксиданту (цитрату нікелю) з використанням лимонної кислоти та визначено фазовий склад осадів. Також приведено технологічні параметри приготування модифікаторів

фенолформальдегідних смол та досліджено фізико-хімічні процеси, що протікають при термічному нагріванні гелів, визначено фазовий склад золів після високотемпературної термообробки. Наведено методики приготування вогнетривких сумішей і мас, параметри формування та режими термічної обробки дослідних зразків.

**Третій розділ** присвячено дослідженню будови системи Mg – Ni – O – C. Розглянуто можливі реакції в системі, виконано термодинамічні розрахунки, досліджено субсолідну будову системи, визначені співіснуючі фази при температурах понад 800 °С, що дозволило здійснити триангуляцію діаграми стану системи Mg – Ni – O – C та обґрунтувати ефективність антиокислюючої дії сполук нікелю. З використанням дифференційно-термічного та рентгенофазового аналізу досліджено фізико-хімічні процеси, що протікають при термообробці осадів солей нікелю, оцінено їх вклад у процеси стабілізації вуглецю. Розглянуто механізм дії уротропіну як отверджувача, теоретично обґрунтовано роль уротропіну як відновника нікелю в периклазовуглецевій масі. На підставі аналізу результатів досліджень щодо використання в периклазовуглецевих масах синтезованої солі нікелю на основі лимонної кислоти та оксалату амонію у взаємозв'язку з властивостями експериментальних зразків визначено раціональну кількість солей нікелю.

**Четвертий розділ** присвячено розробці технології та технологічних параметрів виготовлення нанозміцнених периклазовуглецевих виробів з різним вмістом вуглецьвміщуючого матеріалу – графіту – для футерівки різних елементів (зон) конвертера на модифікованій фенолформальдегідній смоли з комплексним антиоксидантом. При виконанні досліджень автор використовував математичні методи планування експерименту в системі «склад – властивість»: повний факторний експеримент і симплекс-ґратчастий метод планування експерименту, що дозволило отримати математичні моделі – рівняння регресії – та на підставі всебічного аналізу впливу дослідних факторів на властивості експериментальних зразків здійснити оптимізацію технологічних факторів. Методологічно послідовно автор за результатами реалізації повного факторного експерименту аналізував закономірності впливу обраних факторів на змінення показників властивостей експериментальних зразків термооброблених при 180 °С і 1400 °С, які містять графіт у кількості, що відповідає практичному досвіду застосування периклазовуглецевих виробів у певних зонах конвертера, а саме для футеровки зони завантаження (горловина), зони шлакового поясу і цапф. При цьому автор використовував у складі периклазовуглецевих мас комплексний модифікатор графіту золь-гель

композиції на основі золю ЕТС-40/80 та неорганічних солей нікелю (сульфат та хлорид нікелю), модифікатор фенолформальдегідної смоли – ЕТС-40. Петрографічними дослідженнями зразків після визначення шлакостійкості встановлено низьке змочування матеріалу зразків конвертерним шлаком внаслідок синтезу наноутворень NiO і  $\beta$ -SiC та їх просторової орієнтації, що стало бар'єром для просочування шлаку в об'єм зразків.

Дослідженнями змінення показників властивостей зразків в залежності від зернового складу периклазовуглецевих мас із вмістом 3 % графіту на симплексі уточнено фракційний склад плавленого периклазу, який забезпечує досягнення високої механічної міцності зразків після термічної обробки при 180 °С.

За результатами аналізу електронно-мікроскопічних знімків дослідних зразків після випалу при 1400 °С встановлено механізм нанозміцнення їх структури за рахунок синтезу новоутворень антиоксидантів, які забезпечують захист вуглецю від окислення та підвищують шлакостійкість матеріалу.

Оскільки стійкість футерівки значною мірою визначається в'язкістю шлаку, автором дисертаційної роботи проведено дослідження щодо розробки складу високомагнезійного синтетичного флюсу, що наноситься на футерівку при продуванні агрегату і створює гарнісажний шар, який при взаємодії зі шлаком внаслідок корегування вмісту оксиду магнію у шлаку сприяє зростанню його в'язкості на границі контакту шлакового розплаву з поверхнею футерівки та служить бар'єром для проникнення шлаку в об'єм вогнетриву. Використання у складі флюсу вторинної сировини – зламків дослідних периклазовуглецевих зразків фракції 8 – 0 мм, глинистої сировини, фосфатної або силікатної зв'язки дозволило отримати пористий і міцний матеріал, який забезпечить утворення на поверхні футерівки гарнісажу і, як наслідок, сприятиме подовженню терміну експлуатації футерівки конвертера.

**П'ятий розділ** містить рекомендації щодо впровадження у виробництво технології нанозміцнених периклазовуглецевих вогнетривких виробів та флюсів, параметри та режими приготування маси, формування виробів та термообробки в умовах діючого виробництва. Наведено порівняльні характеристики властивостей периклазовуглецевих виробів та флюсів за розробленою технологією і відповідних матеріалів відомих зарубіжних виробників. Переконливо і аргументовано доведено переваги розробленої технології і складів флюсів.

Сформульовані в роботі **висновки** відповідають змісту проведених досліджень та тексту дисертаційної роботи, відбивають основні наукові

результати роботи та визначають наукову значущість отриманих здобувачем результатів.

Слід зазначити, що кожний з 5 розділів дисертаційної роботи має логічну завершеність, а структурні частини внутрішньо пов'язані між собою та становлять органічну єдність. Комплекс проведених теоретичних та експериментальних досліджень в роботі свідчить про професійне застосування методів проведення наукових 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 розроблену технологічну інструкцію на виготовлення нанозміцнених периклазовуглецевих вогнетривких виробів для футерівки конвертера, технічні вимоги до флюсів, акти виготовлення дослідно-промислової партії модифікованих периклазовуглецевих вогнетривких виробів та акт випробувань, акт впровадження отриманих матеріалів у промисловість та навчальний процес, список публікацій здобувача за темою дисертаційної роботи.

**Повнота викладення основних результатів роботи в наукових працях та оцінка змісту автореферату.** Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковані у 25 наукових публікаціях, з них: 1 монографія (у співавторстві), 4 статті у наукових фахових виданнях України (з них 3 – у виданнях, включених у міжнародні наукометричні бази), 10 – у закордонних періодичних фахових виданнях (з них 6 – у виданнях, включених до бази даних Scopus), 3 патенти України на корисну модель, 7 – у матеріалах конференцій.

Зміст автореферату повністю відповідає розділам дисертаційної роботи та основним положенням дисертації і достатньо повно відображає основні наукові результати, що отримано здобувачем.

#### **Зауваження та питання до дисертаційної роботи.**

1. В розділі 1 (п.п. 1.5.2.1, стор. 48) бажано було б детальніше розглянути особливості дії руйнуючих факторів на вогнетриви футерівки горловини, циліндричної частини, нижньої та конічної частини, отвору для випуску сталі у взаємозв'язку з рекомендаціями у науково-технічній літературі щодо вмісту вуглецю і наявності антиоксиданту.
2. На мій погляд, в розділі 2 пункти 2.6 і 2.7 (стор. 75 – 85) значно перевантажені викладенням алгоритмів реалізації повного факторного

експерименту і симплекс-гранчастого методу математичного планування експерименту.

3. Як пояснити доцільність одночасного використання у складі композицій периклазовуглецевих мас фенолформальдегідної смоли в рідкому і порошкоподібному стані? І навіть витримувати сформовані зразки протягом 20 – 25 годин (розділ 2, стор. 71; додаток А, стор. 199) або 3 години (розділ 4, стор. 109), якщо при введенні порошкоподібної смоли відсутній розчинник, наприклад, етилцеллозольв?
4. Чим пояснюється використання у складі периклазовуглецевих мас фенолформальдегідної смоли в рідкому і порошкоподібному стані у різних співвідношеннях від 3,5 – 4 % та 2 – 1 % відповідно? І чи не ускладнює технологію та її апаратне оформлення використання смол у різному фізичному стані?
5. По тексту роботи має місце невизначеність щодо розміру часток тонкодисперсного периклазу: менше 0,063 мм, менше 0,08 мм. Наведений у розділі 2 (рисунок 2.6, стор. 72) режим термообробки периклазовуглецевих зразків повторюється в розділі 4 (рисунок 4.1, стор. 101).

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 Повшука Василя Володимировича «Нанозміцнені периклазовуглецеві вогнетриви для футерівки конвертерів з використанням комплексного антиоксиданту», яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, вважаю, що вона є завершеною науково-дослідною роботою, в якій отримані нові науково обґрунтовані положення, що базуються на достовірних теоретичних та експериментальних даних, результатом якої стало вирішення важливих наукових та практичних задач, спрямованих на розробку складів та технології виготовлення нанозміцнених периклазовуглецевих вогнетривів, які характеризуються комплексом заданих показників властивостей та експлуатаційних характеристик і забезпечують підвищення експлуатаційного ресурсу футерівки конвертерів.

Вважаю, що за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості наукових положень, достовірністю, науковою новизною, теоретичною та практичною цінністю, висновками, сформульованими 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» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013р., що ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор, Повшук Василь Володимирович, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів (161 – Хімічні технології та інженерія).

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.