

ВІДГУК

Офіційного опонента Пащенко Євгена Олександровича на дисертаційну роботу Тараненкової Вікторії Віталіївни «Фізико-хімічні засади одержання спеціальних цементів на основі композицій системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ », що подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Актуальність дисертаційної роботи. На сучасному етапі науково-технічного прогресу в Україні недостатньо прямувати лише шляхом оновлення промислового обладнання та поступового поліпшення якості сировинних матеріалів і кінцевої продукції. Для економіки України вкрай важливо здійснити перехід від еволюційного механізму розвитку до інноваційного, що надає значний імпульс для створення й швидкого освоєння новітніх технологічних рішень з утворенням ланцюгового ефекту для багатьох галузей промисловості.

Для технології тугоплавких неметалічних матеріалів перспективним напрямом є одержання спеціальних цементів поліфункціонального призначення, властивості яких можливо прецезійно регулювати відповідно до експлуатаційних умов їх використання, а також конкурентні переваги яких додатково забезпечено за рахунок вирішення існуючих проблем ресурсозбереження та енергоефективності виробництва.

Саме в цьому актуальному напрямку виконана дисертаційна робота В. В. Тараненкової. Вона базується на фундаментальному підході всебічного дослідження фізико-хімічних основ для створення нових тугоплавких неметалічних матеріалів, які є наслідком закономірностей та особливостей фазо-структуроутворення гетерофазних композицій в субсолідусній області системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. В роботі також знайдено вирішення деяких екологічних і соціальних проблем, що існують в Україні на теперішній час. Це додатково підтверджує актуальність дисертаційних досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» м. Харків) у рамках шістьох фундаментальних та прикладних держбюджетних тем МНО України, де здобувач була відповідальним виконавцем окремих етапів досліджень. Номери державної реєстрації тем та їх назви вказані в тексті дисертації та авторефераті. Назви тем відповідають та мають зв'язок з напрямом досліджень, що є підтвердженням важливості науково-технічної проблеми, що вирішено в дисертації.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі. Наукові положення, висновки та рекомендації, що сформульовано у дисертаційній роботі ретельно обґрунтовано. Ступінь обґрунтованості є високою і базується на аналізі науково-технічних літературних джерел за даною проблемою, гармонійності поставленої мети та визначених задач для її досягнення, використанні взаємодоповнюючих сучасних методів досліджень, зіставленні і критичному аналізі отриманих результатів, відтворюваності властивостей матеріалів та взаємноузгодженістю з концептуальними відомими даними вітчизняних і іноземних вчених. Теоретичні дослідження виконано з використанням методів математичної статистики, планування експериментів та оптимізації технологічних параметрів для керування взаємозв'язком «склад-структура-властивості» нових типів спеціальних цементів.

Визначення закономірностей та особливостей структуро- й фазоутворення здійснювалось з використанням методів фізико-хімічного аналізу і сучасних апаратурно-приладних засобів досліджень. Про обґрунтованість наукових положень свідчить також і значний обсяг експериментальних даних, що отримано як у лабораторних, так і в дослідно-промислових умовах одержання спеціальних цементів, та їх використання на конкретних об'єктах експлуатації. Висновки дисертації достатньо виважені, конкретні та ґрунтуються на одержаних особисто здобувачем результатах.

Комплекс усіх висновків адекватно відображає наукову новизну і практичну значущість отриманих результатів дисертаційних досліджень.

Достовірність результатів досліджень. Достовірність результатів дисертаційних досліджень не викликає сумнівів завдяки коректності постановок задач та використанню традиційних для технології в'язучих речовин методів їх розв'язання з залученням самостійно розроблених методик, які відомі фахівцям завдяки публікаціям здобувача та апробації на науково-технічних конференціях різного рівня. Усі отримані результати дисертаційних досліджень статистично значимі, взаємоузгоджені, відповідають розробленим теоретичним положенням, не суперечать сучасним даним інших дослідників та гармонійно їх доповнюють.

Наукові результати дисертаційної роботи впроваджені у виробництво та успішно пройшли технологічні випробування на підприємствах України різних галузей промисловості: СКП «Моноліт» (м. Костянтинівка), ТОВ «Запоріжспецогнеупор» (м. Запоріжжя), НВП «Спецкераміка» (м. Костянтинівка), ВАТ лабораторія «СТОМА-технологія» (м. Харків) та впроваджено у практику навчального процесу кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» (м. Харків). Відповідні акти надано у додатках дисертації.

Наукова новизна отриманих результатів. Наукова новизна дисертаційної роботи полягає у встановленні принципів вибору якісного та кількісного складу шихт з урахуванням фізичних та кристалохімічних особливостей компонентів, які обумовлюють керованість високотемпературних процесів структуро- й фазоутворення заздалегідь визначеної комбінації співіснуючих сполук матеріалу та необхідних властивостей відповідно до встановлених закономірностей субсолідусної будови багатокomпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. До основних наукових результатів дисертації слід віднести:

– теоретично обґрунтовано й експериментально доведено фізико-хімічні засади одержання клінкерних матеріалів з прогнозованим фазовим складом,

що надає спеціальним цementsам на їх основі властивостей, що відповідають майбутнім умовам експлуатації;

– запропоновано розрахункову концепцію для оцінки стандартних ентальпій утворення складних сполук з елементів, яку застосовано для формування термодинамічної бази даних з урахуванням досі експериментально не визначених констант для потрібних сполук;

– уточнено субсолідусні будови потрібних підсистем діаграми стану $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ та здійснено тетраедрацію чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та проведено її геометро-топологічний аналіз, що є фізико-хімічними основами для керування процесами формування фазового складу клінкерних матеріалів;

– визначено термо-кінетичні закономірності перебігу процесів фазоутворення при синтезі кальційбарійвмісних клінкерів та встановлено їх особливості, які обумовлено утворенням складних твердих розчинів при синтезі потрібних сполук, особливо $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$;

Встановлено фазовий склад гідратованих кальційбарійвмісних цементів та відзначено, що основними продуктами гідратації сполуки $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ є гідросилікат барію $\text{BaSiO}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ та октогідрат барію $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, саме який обумовлює стійкість цементного каменю до агресивної дії сульфатних та морських вод.

Наукові результати дисертаційних досліджень надають подальший розвиток та удосконалюють теорію оцінки потенційних можливостей прояву в'язучих властивостей складними оксидними сполуками у різних умовах гідратації, що спирається на розрахункові значення інтервалів електронегативностей та знайшло підтвердження при експериментальній перевірці на потрібних сполуках системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Практичне значення отриманих результатів. Практичне значення отриманих результатів розповсюджується на значний асортимент спеціальних цементів, склади яких спрогнозовано, а деякі оптимізовано для первинного використання:

– кальційбарійвмісні силікатні цементи (CBS-цементи) і барійвмісні портландцементи (БПЦ-цементи) – в нафтогазовидобувній та атомній промисловості для мурування «гарячих» свердловин, котлів та агрегатів різного призначення; біозахисних споруд і екранів від електромагнітних випромінювань; бетонних конструкцій, що працюють у жорстких умовах експлуатаційного середовища – сольові розчини та розплави, морська вода, відходи сульфатів хімічної промисловості;

– кальційбарійвмісні алюмінатні цементи (СВА-цементи) – у вогнетривких бетонах та неформованих масах для печей та теплових агрегатів кольорової та чорної металургії;

– кальційбарієві феритні та алюмоферитні цементи (СВФ- та СВАФ-цементи) – для створення гарнісажу на футеровці агрегатів виробництва феросплавів; жертвних матеріалів для багат шарових покриттів елементів конструкції системи пасивного захисту об'єктів атомної енергетики; для матеріалів, що покращують соціальні умови життя та здоров'я людини, а саме – рентгеноконтрастні стоматологічні матеріали, сухі суміші для бетонів та шпаклівок приміщень рентген-кабінетів.

Слід відзначити відсутність необхідності у додатковому обладнанні при освоєнні розроблених спеціальних цементів. Достатньо внести зміни у склад шихт та температурний режим отримання клінкеру на діючих цементних підприємствах та одержати новий асортимент спеціальних цементів. При цьому технологічними службами заводів може застосовуватись удосконалена здобувачем методика розрахунків сировинної суміші С. Д. Огорокова. Самостійне практичне значення мають результати дисертаційної роботи по одержанню спеціальних цементів з використанням багатотоннажних промислових відходів та енергозаощаджуючих режимів. Не менш важливо впровадження окремих результатів дисертації в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, що позитивно прийнято та підтримано фахівцями інших вищих навчальних закладів України.

Повнота викладених наукових положень дисертації в опублікованих працях. За темою дисертації опубліковано 71 друкована робота, у тому числі 38 статей у наукових фахових виданнях, серед яких 5 включено до міжнародних наукометричних баз та 1 стаття у зарубіжному періодичному спеціалізованому виданні; 2 патенти України; 31 - матеріали та тези доповідей на науково-технічних конференціях міжнародного та республіканського рівня. Участь здобувача у роботах, що опубліковано у співавторстві, зазначено у дисертаційній роботі та авторефераті. Поршень академічної доброчесності не виявлено.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам порядку присудження наукового ступеня доктора технічних наук.

Положення, наукові результати та висновки, що виносилися здобувачем на захист кандидатської дисертації, не виносяться на захист докторської дисертації.

Оцінка змісту дисертаційної роботи. Дисертаційну роботу викладено грамотною технічною мовою, текст має логічну структуру та супроводжується у необхідній для засвоєння кількістю таблиць та рисунків. Дисертація складається з анотації двома мовами, вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації становить 480 сторінок, з них 72 рисунки по тексту, 80 рисунків та 76 сторінках, 70 таблиць по тексту, 45 таблиць на 39 сторінках, список використаних джерел інформації із 394 найменувань на 41 сторінках, 17 додатків на 57 сторінках.

Основний зміст викладено послідовно.

У *вступі* обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, показано зв'язок з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету та напрямки її досягнення, коректно обрано об'єкт та предмет досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

Перший розділ присвячено визначенню сучасних тенденцій застосування спеціальних цементів у світовій практиці та існуючих проблем, що пов'язані з недостатнім рівнем вивченості окремих багатокомпонентних оксидних систем, які складають підгрунття керування фізико-хімічними процесами структуроутворення із досягненням необхідних властивостей матеріалу. Обґрунтовано наукову гіпотезу про можливість ускладнення традиційних оксидних систем для отримання портланд- і глиноземних цементів за рахунок введення додаткового компонента – оксиду барію, що дозволяє формувати в клінкерних матеріалах новий комплекс властивостей для вирішення існуючих проблем в багатьох галузях промисловості, які є споживачами спеціальних цементів.

Характеристику вихідних сировинних матеріалів, розрахункових та експериментальних методів досліджень надано у *другому розділі*.

Розробці фізико-хімічних засад одержання спеціальних цементів присвячено *третьій розділ*. При цьому використовується фундаментальний метод розрахунків та аналіз термодинамічної рівноваги твердофазних реакцій. Сформовано базу термодинамічних даних, у тому числі включно із результатами, що отримано за авторською методикою розрахункової оцінки стандартних значень змін ентальпій утворення складних оксидів, що мають вплив на субсолідусну будову окремих три- та чотирикомпонентних підсистем діаграми стану $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ – ретельно перевірено експериментально із залученням сучасних методів фізико-хімічного аналізу. Визначено усі 2-х-, 3-х- та 4-х-фазні комбінації співіснуючих сполук в субсолідусі системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, що детермінує напрямок процесів та визначає фазовий склад продуктів.

Надано результати розрахунків електронегативності сполук системи, що досліджується, що дозволяє прогнозувати найбільш доцільні умови гідратаційного тверднення для розроблених цементів. При цьому здобувачем розвинено й вдосконалено теоретичну концепцію щодо прогнозування в'язучих властивостей для складних полікомпонентних сполук.

У *четвертому розділі* результати теоретичних положень імплементовано у конкретні експериментальні склади спеціальних цементів 5-ти різновидів: БПЦ, CBS, CBA, CBF та CBAF. Визначено фізико-механічні властивості та технічні характеристики спеціальних цементів з експериментальним складом. Встановлено технологічні параметри, найбільш придатні для корегування властивостей у потрібному напрямку та оптимізовано умови одержання клінкеру з заданим фазовим складом.

Результати досліджень процесів фазоутворення у дослідних експериментальних клінкерах наведено у *п'ятому розділі*. Встановлено кінетичні закономірності клінкероутворення та особливості структурно-фазових змін в залежності від температурних режимів та складу сировинних сумішей.

Шостий розділ поєднує результати комплексних досліджень процесів гідратації розроблених спеціальних цементів та їх фазових складових. Наведено закономірності у послідовності появи кристалогідратних новоутворень та основних продуктів гідратації цементного каменю.

Одержанню спеціальних цементів з використанням типової для цементних заводів України сировини присвячено *сьомий розділ*. Наведено хімічний та мінералогічний склади шихт, характеристики окремих компонентів та властивості отриманих цементів. Обрано об'єкти первинної апробації розробок.

У *восьмому розділі* наведено результати розробок технології одержання спеціальних цементів та їх апробації в конкретних умовах експлуатації. Доведено можливість використання багатотоннажних відходів різних галузей промисловості у шихтовому складі для одержання спеціальних цементів.

Додатки складаються з технологічної документації на одержання розроблених цементів, актів випробувань та впровадження розробок, розрахунок економічного ефекту, список публікацій здобувача за темою дисертації.

Висновки до розділів та за результатами дисертаційної роботи сформульовані чітко і відповідають змісту. Анотація відображає основний зміст дисертації та висвітлює наукові результати та практичну цінність роботи. Дисертація є завершеною працею, яка містить нові наукові результати.

По дисертаційній роботі є наступні зауваження:

1. У розділі 3.1 дисертаційної роботи висвітлюються лише переваги запропонованої концепції розрахункової оцінки значень ΔH°_{298} для потрійних сполук, але не відзначено недоліків. Одним з таких недоліків є невизначеність вкладу ентропії змішування в значення ΔH°_{298} для потрійної сполуки, що обумовлено її неаддитивністю відносно усереднених та нормованих на один атом значень ΔH°_{298} для всіх бінарних сполук потрійної системи, до якої належить потрійна сполука, що вивчається.

2. Розділ 3.1 та 3.4, де ретельно викладено запропоновані здобувачем методики розрахунків доцільно було б скоротити, а надати лише посилання на особисті публікації з їх описом у повному обсязі.

3. Залежність функції змін вільної енергії Гіббса від температури немає стрибків, як на рис. 3.9. при температурах фазових переходів має місце зміна кута нахилу кривої, а не стрибок, що вказує на наявність похибки у методиці розрахунку та необхідність корегування результатів розрахунку.

4. Розрахунки значень ΔG в залежності від температури для модельних реакцій за участі карбонатів кальцію та барію не зовсім коректні. Це обумовлено використанням методики розрахунків на основі термодинамічної рівноваги у ізольованих системах, але наявність газу CO_2 (при декарбонізації) не дозволяє знехтувати вкладом у ΔG ефекту від змін тиску.

5. Ствердження про першість синтезу (розд. 3.2) потрійної сполуки $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ по відношенню до бінарних оксидів Ba_2SiO_4 та Ca_2SiO_4 занадто категоричне. З загальних положень теорії активних хімічних зіткнень більшою перевагою характеризується синтез потрійної сполуки через проміжні бінарні сполуки.

До того ж здобувач не розглянув усі можливі варіанти модельних реакцій. Наприклад, з проміжним синтезом сполуки або твердого розчину зі складом $\text{Ba}_7\text{Ca}_7\text{Si}_{10}\text{O}_{34}$, що має вузьку область стабільності (особливо по відношенню до вільного CaO) та диспропорціонує на стабільні сполуки $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ та $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ за механізмом модельних реакцій:



6. В деяких випадках використано невірне словосполучення – «лінії інтенсивностей». Наприклад, розд. 3.3.5 опис результатів рис. 3.5 і 3.14 потрібно використовувати словосполучення «дифракційних максимумів».

7. Доцільно було б визначити вплив фракційного складу одержаних цементів на властивості цементного каменю.

8. При описі продуктів гідратації CBS-цементу (розд. 6.1) помилково вказано: «...спостерігається невелика кількість (до 45 мас. %) анізотропних кристалів...». Ймовірно, мова йде про значну кількість та замість мас. % потрібно вказати об. %, які традиційно використовують при аналізі результатів петрографічних досліджень.

9. Результати розрахунків складів та температур евтектик окремих перерізів чотирикомпонентної системи (розд. 3.4) доцільно було б співставити із експериментальними даними.

Зроблені зауваження мають характер побажань та не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок. Дисертаційна робота Тараненкової В. В. є завершеною науково-дослідною роботою, в якій вирішена науково-практична проблема створення фізико-хімічних засад одержання спеціальних цементів з високою міцністю, жаро- та вогнетривкістю, сульфатостійкістю, стійкістю до дії жорсткого іонізуючого випромінювання на основі силікатів, алюмінатів,

феритів та алюмоферитів кальцію та барію. За актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх достовірністю та аргументованістю, а також практичною значимістю представлена дисертаційна робота відповідає вимогам пп. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, та всім вимогам МОН України щодо докторських дисертацій, а її автор - Тараненкова Вікторія Віталіївна заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Офіційний опонент
 Доктор технічних наук, професор,
 завідувач відділу технології формування
 структурованих інструментальних композитів
 Інституту надтвердих матеріалів
 ім. В.М. Бакуля НАН України

Є. О. Пащенко



Підпис Є.О.Пащенко засвідчую
 Вчений секретар ІНМ НАНУ
 к.т.н.

В.В.Смоквина