

ВІДГУК

опонента Пащенко Євгена Олександровича
на дисертаційну роботу Борисенко Оксани Миколаївни
«Теоретичні основи технології периклазошпінельних вогнетривів
на основі композиції $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$
для футерівки цементних печей»,
що подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Актуальність теми.

Цемент – це один з найбільш популярних і потрібних будівельних матеріалів, який використовується як самостійно, так і в якості необхідного компонента для інших матеріалів (бетону або залізобетону). Під час виробництва цементу випал суміші та отримання клінкеру – основний, складний та енергоємний етап. Тому налагодження процесу випалу, зниження енерговитрат, перш за все витрат палива набувають виняткового значення. Для синтезу цементного клінкеру використовують обертові печі, футерівка яких піддається впливу термічних, механічних та хімічних навантажень. Вогнетривкі матеріали для футерівки обертової печі випалу цементного клінкеру повинні мати високу корозійну стійкість до дії агресивного середовища печей поряд з високими якісними показниками, що у свою чергу знизить витрати енергоресурсів за рахунок збільшення часу експлуатації обертової печі, тобто зменшення енергозатрат на холостий хід під час запуску печі та під час зупинки печі на ремонт. Таким чином, розробка теоретичних засад створення сучасних периклазошпінельних матеріалів, які мають підвищену адаптивну здатність зберігати цілісність матеріалу та експлуатаційну надійність вогнетривів в умовах знакозмінних високоградієнтних та термічних навантажень є важливою актуальною задачею сьогодення.

Актуальність теми роботи підтверджується так само й тим, що вона виконувалась в рамках держбюджетних тематик МОН України: «Розробка вогнетривких композиційних матеріалів з використанням золь-гель процесу та промислових відходів» (ДР № 0113U000443), «Розробка стійких до окиснення та зносу наноструктурованих зразків безвипалюваних пресованих та неформованих вогнетривів з використанням

органо-неорганічних комплексів та модифікаторів» (ДР № 0117U004887), «Розроблення наукових основ ефективного використання енергоносіїв і техногенних ресурсів в технологіях композиційних, керамічних та скломатеріалів для сучасних технічних об'єктів» (ДР № 0120U001009), та госпдоговірних науково-дослідних робіт «Аналіз термодинамічних закономірностей фазоутворення в системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ » (0119U103338) і «Аналіз об'ємних змін під час фазоутворення у периклазошпінельних вогнетривах» (РК0121U112472).

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

Наукові положення, висновки та рекомендації, що сформульовано у дисертаційній роботі ретельно обґрунтовані. 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» периклазошпінельних вогнетривів. 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 (ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод»), та їх використання на конкретних об'єктах експлуатації (ТОВ «Сервісний центр «Вогнетрив Сервіс»»). 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.

Перевірка дисертаційної роботи сервісами Unicheck не виявила академічного плагіату, фабрикації та фальсифікації.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність результатів дисертаційних досліджень не викликає сумнівів завдяки коректності постановок задач та використанню традиційних для технології вогнетривких матеріалів методів їх розв'язання. 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: ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод», ТОВ «Сервісний центр «Вогнетрив Сервіс»»), та впроваджено у практику навчального процесу кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ«ХП». Відповідні акти надано у додатках дисертації.

Ступінь наукової новизни результатів дисертаційної роботи.

Отримані результати дисертаційної роботи визначаються науковою новизною: вперше:

- встановлено субсолідусну будову трикомпонентних систем $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$, $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ та чотирикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$; надано геометропологічну характеристику досліджених систем та їх фаз, що дозволило виявити термодинамічно стабільні за температури понад 1141 К комбінації фаз;

- розроблено модифікатори, що містять шпінельні фази Mg_2TiO_4 , Fe_2TiO_4 , FeAl_2O_4 та визначено їх вплив на процеси формування фазового складу, мікроструктуру, фізико-механічні властивості периклазоршпінельних вогнетривів;

- встановлено, що під час випалу та експлуатації периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ відбуваються фазово-структурні перетворення, які супроводжуються об'ємними змінами, що дозволяє реалізувати кероване структуроутворення матеріалу для формування мікротріщинуватої структури, здатної забезпечити цілісність виробів під час експлуатації в умовах високоградієнтних термічних навантажень;

- запропоновано концепцію підвищення термостійкості та забезпечення цілісності периклазошпінельних матеріалів на основі композицій системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$;

- визначено особливості процесів фазоутворення під час виробництва та експлуатації периклазошпінельних вогнетривів та встановлено, що введення модифікатора у кількості 4 – 6 мас. % до складу шихти сприяє утворенню мікротріщиноватої структури матеріалу, яка демпфує термомеханічні навантаження під час експлуатації печей;

- теоретично обґрунтовано фізико-хімічні засади виробництва периклазошпінельних вогнетривів з модифікаторами на основі периклаз – ільменітовий концентрат та спечений глинозем – ільменітовий концентрат, які базуються на переважному термодинамічно вигідному співіснуванні комбінацій фаз системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Розроблено технологію одержання периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ із заданою термопластичною матрицею, яка має підвищену адаптивну здатність зберігати цілісність матеріалу та експлуатаційну надійність вогнетривів в умовах знакозмінних та високоградієнтних термічних навантажень, що в свою чергу збільшує час експлуатації обертової печі та знижує витрати енергоресурсів на 15 %. Економічний ефект від впровадження периклазошпінельних вогнетривів склав 700 тис. грн на рік.

Технічна новизна розробок захищена 1 патентом України на корисну модель та подана заявка на винахід «Склад периклазошпінельного вогнетриву» № а202105264, яка пройшла формальну експертизу.

Повнота викладу результатів дисертаційної роботи в опублікованих працях.

За темою дисертації опубліковано 56 наукових праць, з них: 27 статей (з них 13 – у наукових фахових виданнях України, 12 – у виданнях, включених до наукометричної бази Scopus; 2 – у зарубіжних періодичних спеціалізованих виданнях); 1 патент України на корисну модель; 2 – монографії у співавторстві; 26 – у матеріалах конференцій. Участь здобувача у роботах, що опубліковано у співавторстві, зазначено у рефераті. Порушень академічної доброчесності не виявлено. Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам до рівня наукової кваліфікації та підготовки до захисту наукових досягнень здобувача ступеня доктора наук.

Оцінка змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота складається зі вступу, восьми розділів, висновків, списку

використаних джерел, додатків. Оформлення дисертації відповідає діючим вимогам.

У *вступі* обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, показано зв'язок з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету та напрями її досягнення, 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 уявлень про фізико-хімічні процеси та технології отримання периклазошпінельних матеріалів, а саме роль периклазошпінельних матеріалів та виробів з них для футерівки сучасних печей випалу цементного клінкеру; характер зносу периклазовміщуючих вогнетривів під час експлуатації футерівки печей випалу цементного клінкеру та сучасні тенденції вдосконалення їх фазового складу; аналіз перспективних складів та технологічних рішень виробництва периклазошпінельних матеріалів; дослідження системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, як основа для розробки периклазошпінельних матеріалів; проаналізовано «термопластичність» матричної фази, мікротріщинуватість; та визначено напрямки досліджень.

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

Розробці фізико-хімічних засад одержання периклазошпінельних матеріалів присвячено *третьому розділу*. При цьому використовується фундаментальний метод розрахунків та аналіз термодинамічної рівноваги твердофазних реакцій. Проведено термодинамічний аналіз трикомпонентних систем $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ та встановлено розбиття цих систем на елементарні трикутники. Встановлено будову чотирикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, яка змінюється в шести температурних інтервалах, та визначені області, які мають більш високу надійність прогнозування фазового складу матеріалів без спеціальних технологічних прийомів для одержання шпінельвміщуючих матеріалів.

У *четвертому розділі* представлено аналіз температур і складів евтектик полікомпонентних перетинів системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, який підтвердив можливість синтезу периклазошпінельних вогнетривів з високими експлуатаційними характеристиками в цій системі та надав необхідну технологічну інформацію для цільового керування взаємозв'язком «склад – структура – властивості» під час їх

отримання. Проведено термодинамічний аналіз співіснування різних видів шпінелей: MgAl_2O_4 (алюомагнезіальна), FeAl_2O_4 (герцинит), Fe_2TiO_4 (ульвошпінель) и Mg_2TiO_4 (кванділіт).

Результати досліджень впливу добавок (алюомагнезіальна шпінель, ільменітовий концентрат, рутиловий концентрат, кальцинований глинозем, табулярний глинозем, спечений глинозем, цирконовий концентрат) на властивості зразків на основі периклазу наведено у *п'ятому розділі*. Показано взаємозв'язок фізико-механічних властивостей з вмістом окремих компонентів у вихідних складах шихт та вказано технологічні ризики, що впливають на цілісність структури під час спікання матеріалу.

Шостий розділ присвячено аналізу об'ємних змін у матеріалах на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ під час фазоутворення та умовам підвищення термостійкості периклазошпінельних матеріалів.

За допомогою електронно-мікроскопічних досліджень у *сьомому розділі* наведено дослідження процесів фазоутворення периклазошпінельних матеріалів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$.

У *восьмому розділі* наведено результати розробок технології одержання периклазошпінельних вогнетривів та їх апробація в конкретних умовах експлуатації.

Додатки складаються з актів випробувань і впровадження розробок та списку публікацій здобувача за темою дисертації.

Висновки до розділів та за результатами роботи сформульовані достатньо чітко і виразно та відповідають змісту дисертаційної роботи.

Список використаних джерел досить повний і охоплює сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації із 254 найменувань.

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

Зауваження та/або дискусійні питання стосовно положень докторської дисертації.

По дисертаційній роботі є наступні зауваження:

1. Дисертантка пов'язує високу термостійкість розроблених матеріалів з сіткою мікротріщин, поява яких зумовлена ,на її думку, фазовим складом вогнетривів. Проте цілком можливо, що об'єм та геометрія згаданої сітки, а також її здатність гальмувати розвиток магістральних тріщин зумовлені більшою мірою різними морфологічними

особливостями вихідних частинок компонентів, що відповідають різним кінцевим фазовим складам, оскільки при їх спіканні утворюються різні мезоструктури.

2. В роботі йдеться про адаптивний характер відгуку досліджених систем на напруження, викликані тепловмінами. Оскільки умови, в яких працюють дані матеріали, змінюються циклічно, адаптивна поведінка може бути пов'язана тільки із зворотніми структурними перебудовами. Однак з роботи не ясно, чи присутні в композитах зворотні зміни будови в процесі їх експлуатації (крім, звичайно, реакції на термічне розширення- стиснення).

3. Основним чинником, відповідальним за структурну відповідь спечених багатокомпонентних оксидних матеріалів на вплив високих температур, дисертантка цілком слушно вважає напруження, пов'язані з неузгодженістю коефіцієнтів термічного розширення фаз, присутніх в системах. Проте, в її аналізі задіяних механізмів повністю поза увагою залишаються напруження всередині зерен певних фаз, зумовлені недосконалістю їх кристалічних ґраток та незавершеними дифузійними процесами утворення твердих розчинів.

4. Для більш глибокого розуміння механізмів процесів структуроутворення та функціонування досліджених систем в умовах експлуатації доцільно було б доповнити відомості про еволюцію присутніх в них фаз даними про дефіцит кисню, який частіше за все виникає в оксидних матеріалах при високих температурах.

5. Наведена в роботі інформація про відкриту та закриту поруватість спечених компактів є корисною, але недостатньою. Здається, важливіше було б розглянути питання поруватості під іншим кутом зору, а саме, з урахуванням морфологічних особливостей, походження та подальшої еволюції різних складових порового простору. Зокрема, слід було приділити більшу увагу динаміці зміни об'єму мікротріщин та їх розподілу за довжиною.

6. Стосовно локалізації мікротріщин в матеріалі неясно, проходять вони виключно через перехідну контактну зону між зернами певного фазового складу, чи мають транскристалітну природу.

7. Взаємодія шпінельно-периклазових багатокомпонентних матеріалів із складовими цементного клінкеру є невід'ємною обставиною, що супроводжує функціонування вогнетривів. Цілком можливо, що змінений в процесі цієї взаємодії

поверхневий шар вогнетривів впливає на їх експлуатаційну довговічність не меншою мірою, ніж утворення та еволюція сітки мікротріщин. В дисертаційній роботі важливо було б розділити та кількісно оцінити внески двох згаданих чинників.

Вказані зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Висновок.

Дисертаційна робота Борисенко Оксани Миколаївни «Теоретичні основи технології периклазошпінельних вогнетривів на основі композиції $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ для футерівки цементних печей» за своїм змістом відповідає паспорту спеціальності 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв'язує важливу наукову-практичну проблему створення фізико-хімічних основ одержання периклазошпінельних матеріалів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ з заданою термопластичною матрицею, яка має підвищену адаптивну здатність зберігати цілісність матеріалу та експлуатаційну надійність вогнетривів в умовах знакозмінних та високоградієнтних термічних навантажень. Дисертація «Теоретичні основи технології периклазошпінельних вогнетривів на основі композиції $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ для футерівки цементних печей» Борисенко О.М. виконана із дотриманням принципів академічної доброчесності. Дисертаційна робота відповідає вимогам п.п. 6, 7, 8, 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року № 1197, а здобувач Борисенко Оксана Миколаївна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

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

Підпис Є.О. Пашенка засвідчую:
Учений секретар Інституту надтвердих матеріалів
ім. В.М.Бакуля НАН України, к.т.н.

Відзив надійшов «9» 01 2023 р.
Вчений секретар спец. ради Д.В.О.О.О.

Шукіна Л.П. Овчук



Володимир СМОКВИНА