

ВІДГУК

опонента Голеуса Віктора Івановича
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»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Актуальність теми дисертаційної роботи. У технології виробництва цементу найважливішим процесом є випал сировинної суміші та отримання клінкеру, також цей процес – найбільш енергоємний. Синтез цементного клінкеру відбувається всередині обертової печі і включає складні фізичні та хімічні процеси. Для підтримки необхідної ресурсної стійкості футерівки обертових печей до вогнетривких матеріалів висувають наступні вимоги: високі фізико-механічні властивості, високі показники термостійкості, стійкість до хімічної корозії, стійкість до абразивного зносу, стійкість до термомеханічних навантажень, забезпечувати утворення обмазки, екологічність, 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 фізико-хімічних засад створення 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 високоградієнтних, термічних навантажень є актуальною науково-практичною проблемою, що визначила направлення дисертаційної роботи здобувача.

Актуальність роботи, обґрунтованість вибору напряму досліджень та постановки їх основних завдань підтверджується зв'язком дисертаційної роботи з держбюджетними темами 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 госпдоговірними науково-дослідними роботами «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. Обґрунтованість та достовірність наукових результатів і висновків не викликає сумніву, оскільки при проведенні досліджень здобувачем використані стандартні методи досліджень, сучасні прилади і сертифіковане лабораторне обладнання, а також комплекс взаємодоповнюючих методів фізико-хімічного аналізу. Сформульовані в дисертаційній роботі висновки повністю відповідають задачам досліджень та відображають головні наукові положення та закономірності, отримані дисертантом. Наукові положення та рекомендації є цілком обґрунтованими і логічними; висновки підкріплені експериментальними дослідженнями, що демонструють відтворюваність результатів, та не суперечать положенням фізичної хімії силікатів. Достовірність отриманих результатів досліджень підтверджено також актами промислових випробувань.

Достовірність результатів досліджень. Дисертаційна робота Борисенко О.М. виконана на високому науковому рівні, із проведенням широкого кола експериментальних досліджень та використанням теоретичного фізико-хімічного аналізу, при чому теоретичні положення гармонійно поєднуються з експериментальними даними. Широко використаний електронікроскопічний та рентгенофазовий аналізи, які дозволили ретельно дослідити структуроутворення периклазошпінельних вогнетривів. Відтворюваність одержаних експериментальних даних та узгодженість з результатами теоретичних досліджень дозволяє зробити висновок про достовірність та обґрунтованість наукових положень викладених у дисертаційній роботі. Достовірність висновків дисертаційної роботи підтверджується також апробацією результатів досліджень на міжнародних

науково-технічних конференціях, публікаціях у відкритому друці, 1 патентом України на корисну модель та актами дослідно-промислових випробувань і провадженням технології периклазошпінельних вогнетривів.

Наукова новизна дисертаційної роботи. Здобувачем отримані наступні основні наукові результати:

- встановлено субсолідусну будову трикомпонентних систем $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ (змінюється в двох температурних інтервалах: I – до 1141 К та II – вище 1141 К), $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (змінюється в трьох температурних інтервалах), $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ (змінюється в трьох температурних інтервалах), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ (змінюється в п'яти температурних інтервалах) та чотирикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ (змінюється в шести температурних інтервалах: I – до 1141 К, II – 1141 – 1413 К, III – 1413 – 1537 К, IV – 1537 – 1630 К, V – 1630 – 2076 К, VI – вище 2076 К); надано геометропологічну характеристику досліджених систем та їх фаз, що дозволило виявити термодинамічно стабільні за температури понад 1141 К комбінації фаз, що забезпечує синтез шпінельвміщуючих вогнетривів із заданим комплексом експлуатаційних властивостей;

- розроблено модифікатори, що містять шпінельні фази Mg_2TiO_4 , Fe_2TiO_4 , FeAl_2O_4 ; визначено їх вплив на процеси формування фазового складу, мікроструктуру, фізико-механічні властивості периклазоршпінельних вогнетривів, що забезпечує відповідність їх експлуатаційних характеристик вимогам до вогнетривів, які працюють в жорстких умовах роботи обертових цементних печей (межа міцності на стиск ≥ 35 МПа, відкрита поруватість ≤ 16 %, термостійкість (1300 °С – вода) ≥ 7 теплоступів до руйнування);

- 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 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, що включає як відомі механізми поглинання надлишку енергії тріщинами, що розвиваються в результаті термоудару (ефект створення мікротріщинуватої гетерофазної структури за рахунок різного теплового розширення фаз), так і нові механізми структурно-фазової адаптації під час експлуатації матеріалу, за умови утворення термопластичної матриці в присутності розроблених модифікаторів, що містять шпінельні фази і тверді розчини (FeAlTiO_5 , $\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$, $\text{MgFe}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{1,09}\text{Ti}_{0,91})((\text{Fe}_{0,09}\text{Ti}_{0,91})\text{O}_4)$);

- 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, за рахунок утворення кристалічних фаз (Mg_2TiO_4 , FeAl_2O_4 , Fe_2TiO_4 , MgTiO_3) та твердих розчинів ($\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$, FeAlTiO_5 , $\text{MgFe}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{1,09}\text{Ti}_{0,91})((\text{Fe}_{0,09}\text{Ti}_{0,91})\text{O}_4)$)), залежно від складу модифікатора й шихти, та їх взаємно нівелюючих об'ємних змін при нагріванні і охолодженні; також утворення цих фаз та твердих розчинів сприятиме набору гарнісажа на поверхні вогнетриву;

- 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 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, формування яких обумовлює отримання матеріалу з цільовим фазовим складом та мікроструктурою, що забезпечує підвищення експлуатаційних властивостей.

Значимість отриманих результатів для практичного використання і науки. На основі проведених досліджень розроблено склади сировинних сумішей та технологію виробництва периклазошпінельних вогнетривів з використанням різних модифікаторів. Використання розроблених 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, призводить до збільшення часу експлуатації обертової печі та знижує витрати енергоресурсів на 15 %. Пропозиції та рекомендації щодо виробництва периклазошпінельних вогнетривів для футерівки цементних обортових печей, які розроблені в дисертаційній роботі, прийнято до впровадження ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод». В умовах ТОВ «Сервісний центр «Вогнетрив Сервіс»» випробувано периклазошпінельні вогнетриви для футерівки короткої обертової печі. Економічний ефект від впровадження периклазошпінельних вогнетривів склав 700 тис. грн на рік. Технічна новизна розробок захищена 1 патентом України на корисну модель. Результати досліджень також впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ«ХП».

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях. Основні положення та результати досліджень за темою дисертації відображено у 56 наукових працях, 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. Результати роботи доповідались на міжнародних науково-технічних конференціях за фахом. Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора наук.

Оцінка змісту дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, восьми розділів, висновків та додатків. Основний текст дисертаційної роботи складає 241 сторінку (10,00 авт. арк.). Оформлення дисертації відповідає встановленим до відповідного рівня кваліфікаційних робіт вимогам. Зміст дисертації відповідає темі дослідження та у достатньому обсязі розкриває сутність вирішення поставлених завдань.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, визначено об'єкт і предмет досліджень, сформульовано мету та задачі досліджень, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, охарактеризовано особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації за темою дисертації. У першому розділі наведено сучасні уявлення про фізико-хімічні процеси та технології отримання периклазошпінельних матеріалів. У другому розділі наведено характеристику сировинних матеріалів і методи досліджень. Третій розділ присвячено дослідженню теоретичних основ створення периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$. У четвертому розділі обґрунтовано введення шпінельних фаз до складу периклазошпінельних матеріалів. П'ятий розділ присвячено розробці технології периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$. У шостому розділі представлено основні принципи підвищення термостійкості периклазошпінельних матеріалів. У сьомому розділі досліджено процеси фазоутворення в периклазошпінельних матеріалах за допомогою електронно-мікроскопічних досліджень. У восьмому розділі надано рекомендації до впровадження периклазошпінельних вогнетривів у виробництво.

Висновки за результатами дисертаційної роботи сформульовано лаконічно та чітко у відповідності до змісту.

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

У додатках наведено акти, що підтверджують позитивні результати апробації та впровадження наукових положень та експериментальних розробок за темою дисертації. Окремо надано список публікацій здобувача за темою дисертації.

Реферат є стислим відображенням головних наукових положень, теоретичних та експериментальних досліджень, а також висновків, отриманих здобувачем, та повністю відповідає змісту дисертаційної роботи.

В дисертаційній роботі та наукових публікаціях відсутній академічний плагіат, фабрикації та фальсифікації.

Зауваження та/або дискусійні питання стосовно положень докторської дисертації. В цілому робота написана грамотною технічною мовою у відповідності до прийнятої наукової термінології, викладена в логічній послідовності та в достатній мірі проілюстрована. Але разом з загальною позитивною оцінкою до роботи є зауваження та запитання:

1. Однією з задач, вирішення якої поставила авторка дисертації, є оптимізація складів периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ шляхом експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей. Результати, що підтверджують вирішення цієї задачі подано в розділі 5. Встановлено фракційний склад периклазошпінельних вогнетривів, який авторка називає оптимальним. На мою думку, правильно було б називати його найбільш раціональним складом. Це обумовлено тим, що авторка досягла поставленої мети без використання методів, які є характерними для вирішення оптимізаційних задач.

2. В розділі 4 (стор. 136) для оцінки температур та оксидного складу евтектик у системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ авторка дисертації використовувала комп'ютерну програму Eutektika 1.3.3, на яку подано посилання в розділі 2.2 (стор. 64). Проте в цьому розділі необхідно було б описати також безпосередньо саму методику розрахунку, яка запрограмована у вказаній програмі.

3. В розділі 5, в якому наведені експериментальні дані про властивості дослідних матеріалів, необхідно було б, на мій погляд, визначити та вказати експериментальну похибку. Вказане є обов'язковим при оцінці точності апроксимації математичними моделями, які подані на стор. 167, властивостей периклазошпінельних матеріалів, а також при оцінці достовірності встановлених закономірностей їх зміни (рис.5.7-5.10).

4. В рівняннях регресії (стор. 166-167) незалежні мінливі позначені як X з відповідним індексом. При цьому вказується що X_1 це вміст шпінелі фракції 4 – 3 мм, X_2 – вміст шпінелі фракції 3 – 1 мм та X_3 – вміст периклазу фракції 3 – 1 мм. Запитання: Як пояснити наявність у вказаних рівняннях незалежних мінливих, які позначені як X_{12} , X_{13} , X_{23} та X_{123} .

5. В додатках до дисертаційної роботи бажано було б навести техніко-

економічні розрахунки, які підтверджують економічну доцільність впровадження у виробництво і використання технічних розробок дисертантки обсягом в 700 тис. грн./рік.

Проте вказані зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Борисенко О.М.

Загальна оцінка дисертаційної роботи. 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» відповідає паспорту спеціальності 05.17. 11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів, та є структурованою, логічною, цілісною, завершеною науково-дослідною роботою, яка розв'язує важливу науково-прикладну проблему створення фізико-хімічних основ одержання периклазошпінельних матеріалів. За актуальністю, ступенем обґрунтованості наукових положень, достовірністю, науковою новизною, практичною цінністю, об'ємом і рівнем одержаних результатів, висновків, сформульованих в дисертаційній роботі, повнотою їх викладення в опублікованих працях, робота відповідає вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора наук, зокрема 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.

Доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри хімічних технологій
кераміки, скла та будівельних матеріалів
Державного вищого навчального закладу
«Український державний
хіміко-технологічний університет»



Підпис В. Голеуса засвідчую
Вчений секретар ДВНЗ УДХТУ

Віктор
30.12.2022 р.

Віктор ГОЛЕУС

Лариса РУДНЄВА

Відзив надійшов « 4 » 07. 2023 р.
Вчений секретар спец. ради *СШУР*
#64.050.03