

ВІДГУК

офіційного опонента Геворкяна Едвіна Спартаковича на дисертаційну роботу **Гамової Ольги Олександрівни "Вогнетривкий цемент на основі композицій системи $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ "**, що подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Актуальність теми дисертації Аналіз тенденцій розвитку сучасного прикладного матеріалознавства свідчить про недостатній рівень вивченості питань, пов'язаних з реалізацією максимального комплексу технічних властивостей в кінцевому матеріалі, особливо це стосується тих галузей техніки, де матеріали, що застосовуються, мають характеризуватись високою міцністю при стиску, вогнетривкістю, стійкістю до дії агресивного середовища і термічних ударів. Таким чином, зростання вимог до експлуатаційних показників матеріалів для футерування теплових агрегатів різних галузей промисловості призводить до необхідності створення нових більш ефективних вогнетривких матеріалів, які здатні забезпечити стабільність властивостей у різних умовах експлуатації.

Необхідно підкреслити, що сучасним напрямом розвитку вогнетривкої промисловості є збільшення відсотку виробництва неформованих вогнетривів. У теперішній час для створення монолітних футеровок технологічних агрегатів різноманітних галузей в Україні застосовуються бетонні суміші, в'язучими для яких є цементи на основі алюмінатів кальцію (глиноземні і високоглиноземні), що характеризуються швидким набором міцності, високою вогнетривкістю й підвищеною температурою деформації під навантаженням. Однак широке практичне застосування цих матеріалів обмежене високою вартістю основних сировинних компонентів – бокситів, які імпортуються з закордону у зв'язку з відсутністю родовищ даного виду сировини на території України, а також значний ступінь втрати міцності бетонів при нагріванні до 1000 °С в наслідок деструктивних процесів. В зв'язку з цим робота Гамової О. О. є безсумнівно актуальною, виконана у відповідності з планами наукових робіт, координуваних МОН України та НДР, і спрямована на вирішення низки завдань, які у сукупно-

сті дозволяють розв'язати науково-прикладну задачу розробки спеціальних цементів на основі композицій системи $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ з високою міцністю, вогнетривкістю та стійкістю до дії агресивних середовищ.

Зв'язок роботи із державними науковими програмами, планами, темами Підтвердженням актуальності дисертаційної роботи Гамової О. О. є її зв'язок з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" згідно планів фундаментальних держбюджетних науково-дослідних робіт: "Розробка дисперсійнозміцнених композиційних карбідкремнієвих та цирконійвмісних матеріалів підвищеної зносостійкості" (ДР № 0115U000536), "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).

Наукове і практичне значення отриманих результатів

Наукова новизна роботи полягає у розробці теоретичних основ технології вогнетривких зв'язуючих матеріалів на основі моноалюмінату барію і кобальтової шпінелі шляхом цілеспрямованого формування фазового складу та структури клінкеру, цементного каменю та бетону, що забезпечує кінцевий матеріал високою міцністю, вогнетривкістю, стійкістю до дії агресивних середовищ й низьким ступенем розміцнення при нагріванні. Здобувачем вперше встановлено субсолідусну будову системи $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ й визначено концентраційну область $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ даної системи, як перспективну для створення на її основі складів вогнетривких цементів; встановлено залежність фізико-механічних властивостей отриманих матеріалів від кількісного співвідношення моноалюмінату барію та кобальтової шпінелі, на якій ґрунтувався вибір оптимального фазового складу барійалюмінатного цементу з підвищеними

експлуатаційними характеристиками; за результатами дослідження кількісних фазових рівноваг у сировинній суміші під час нагріву надано рекомендації щодо прогнозування фазового складу в'язучих матеріалів на основі системи $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ й регулювання їх гідратаційної активності.

Практичне значення одержаних результатів. Головним прикладним результатом дисертації є розробка технології барійалюмінатного кобальтвмісного цементу та бетонів на його основі, визначення їх основних фізико-механічних і технічних властивостей, а також, розробка ресурсозберігаючої технології виготовлення барійалюмінатного цементу із використанням відпрацьованих каталізаторів ПРАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот" та барійвмісних відходів "Заводу хімічних реактивів" НТК "Інститут Монокристалів". В дисертаційній роботі розроблено технічну документацію та в умовах лабораторії кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ "ХП" випущено дослідну партію вогнетривкого барійалюмінатного цементу оптимального складу. Результати дисертаційної роботи також успішно випробувано в умовах дослідного виробництва ВАТ НВП "ДОМІНАНТА" (м. Костянтинівка, Донецька обл.), де здійснено випуск дослідно-промислової партії барійалюмінатного кобальтвмісного цементу спеціального призначення та проведено випробування вогнетривких деталей, виготовлених з бетонної суміші на основі розробленого цементу.

Теоретичні та практичні результати, отримані при виконанні досліджень, впроваджені у практику навчального процесу кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при підготовці студентів за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність і новизна

Системність проведених теоретичних досліджень із застосуванням фундаментальних методів термодинамічного аналізу фазових рівноваг та їх багатопланова експериментальна перевірка, що проведені на високому науково-технічному рівні, дозволила здобувачу отримати обґрунтовані результати.

Достовірність наукових положень дисертаційної роботи підтверджується взаємоузгодженістю і відтворюваністю результатів, відсутністю протиріч з даними відомих наукових шкіл, вітчизняних та іноземних вчених в галузі технології тугоплавких неметалічних матеріалів.

Оцінка змісту роботи дисертаційна робота подана рукописом, викладена на 241 сторінці друкованого тексту, складається з анотації двома мовами, вступу, п'яти розділів теоретичного й експериментального матеріалу, загальних висновків, списку використаних джерел (227 найменувань) та 8 додатків у вигляді актів промислової та практичної апробації результатів роботи.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, зазначено зв'язок роботи з науковими темами, сформульовано мету і задачі дослідження, визначено об'єкт, предмет та методи дослідження, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено інформацію про практичне використання, особистий внесок здобувача, апробацію результатів дослідження та їх висвітлення у публікаціях.

В роботі проведено ретельний аналіз відомостей щодо виробництва та експлуатації сучасних неформованих вогнетривких матеріалів та основні шляхи їх модифікування з метою підвищення експлуатаційної стійкості футеровок і зниження витрат на їх обслуговування. Проаналізовано застосування різних видів в'язучих у бетонних композиціях й обґрунтовано переваги застосування неорганічних в'язучих матеріалів на основі алюмінатів барію. Надано аналіз щодо бази основних сировинних матеріалів України для синтезу вогнетривких глиноземвмісних в'язучих та питання ресурсозбереження у виробництві вогнетривких матеріалів. Теоретично обґрунтована можливість одержання вогнетривких барійалюмінатних шпінельвмісних цементів на основі композицій системи $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, які є альтернативою глиноземним і високоглиноземним цементам імпортного виробництва, що застосовуються для створення футеровок різноманітних галузей виробництва й мають низку недоліків як під час перебігу процесів гідратації, так і в умовах експлуатації в інтервалі температур 700-1000 °С. Найбільш перспективним в роботі визначено розробку вогнетривкого

в'язуючого шляхом поєднання гідралічно активного моноалюмінату барію та кобальтової шпінелі, що забезпечить отримання кінцевого матеріалу з високою вогнетривкістю, зниженим ступенем розміцнення при нагріванні, а також стійкістю до дії агресивного середовища (розділ 1).

У роботі наведена характеристика вихідних сировинних матеріалів, визначено вибір методик теоретичних та експериментальних досліджень, надано опис розрахункових методів, використаних у дисертаційній роботі.

Для дослідження сировинних матеріалів та продуктів гідратації використано рентгенофазовий, дериватографічний, електронно-мікроскопічний методи аналізу. Визначення фізико-механічних характеристик композиційних цементів проводилися згідно стандартних методик і у відповідності з методикою малих зразків (розділ 2).

Наведено результати теоретичних досліджень: сформовано базу термодинамічних даних для усіх сполук системи $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, досліджено можливість існування трикомпонентної сполуки $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$, проведено термодинамічний аналіз твердофазних реакцій трикомпонентної системи $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, результати яких дозволили встановити здобувачу відсутність існування сполуки $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в системі, що досліджується, і встановити субсолідусну будову даної системи. За результатами проведеної оцінки температур і складів евтектик двох- і трикомпонентних перетинів системи $\text{BaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ визначено, що найбільш високими температурами плавлення (вище 1650°C) характеризуються евтектики двох- і трикомпонентних перетинів, що містять у своєму складі кобальтову шпінель, що підтвердило вірність обраного напрямку досліджень (розділ 3).

За результатами основних теоретичних досліджень трикомпонентної системи $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ і висновків здобувачем визначено перетин $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ як найбільш перспективний з точки зору отримання в'язучих матеріалів підвищеної вогнетривкості та експериментально отримано ряд складів міцних, вогнетривких цементів на основі моноалюмінату барію і кобальтової шпінелі; за результатами фізико-механічних випробувань розроблених матеріалів

встановлено фазовий склад барійалюмінатного цементу – 40 мас. % BaAl_2O_4 і 60 мас. % CoAl_2O_4 , що має найкращий комплекс властивостей. Проведено аналіз якісних і кількісних фазових рівноваг у псевдобінарному перетині BaAl_2O_4 – CoAl_2O_4 в інтервалі температур 900°C - 1500°C та встановлено закономірності немонотонних змін кількості основних фаз у матеріалі зразків після випалу при різних температурах.

Проведені експериментальні дослідження дозволили встановити можливість використання як вторинної сировини при виробництві барійалюмінатних кобальтвмісних цементів підвищеної вогнетривкості відходів гідрування сірко-вмісних органічних сполук ПРАТ "Севєродонецьке об'єднання Азот" та виробництва амінокапронової кислоти "Заводу хімічних реактивів" НТК "Інститут Монокристалів". З використанням комплексу фізико-хімічних методів аналізу та новітніх приладів проведено дослідження мікроструктури розроблених барійалюмінатних клінкерів, їх фазового складу, а також вивчення процесів гідратації розроблених цементів і продуктів їх гідратації, спираючись на які здобувачем сформовано перспективні дані щодо умов синтезу даних матеріалів (розділ 4).

Здобувачем представлено (розділ 5) технологічні рішення щодо отримання вогнетривких бетонів на основі барійалюмінатного цементу та його технічних властивостей. Проведені дослідно-промислові випробування вогнетривких деталей криптолових печей на основі розроблених барійалюмінатних цементів дозволили встановити, що строк роботи таких деталей перевищує строк роботи аналогічних деталей на основі глиноземного цементу імпортного виробництва, які застосовуються у теперішній час, у 2 рази. Розроблені рекомендації щодо подальшого використання отриманих матеріалів у теплових агрегатах й установках вогнетривких і металургійних підприємств.

В додатках наведено технологічну документацію, акти випуску та випробувань барійалюмінатного цементу спеціального призначення, а також дослідно-промислового випробування бетонних деталей, що виготовлені за резуль-

татами дисертаційної роботи Гамової О. О. і акт впровадження у навчальний процес.

Висновки дисертації є виваженими, ґрунтуються на одержаних особисто здобувачем результатах і відбивають наукову новизну і практичну значущість роботи.

Повнота викладу наукових положень дисертації в опублікованих працях

Наукові праці, які опубліковано за темою дисертації, містять основні наукові положення, результати теоретичних та експериментальних досліджень, висновки та рекомендації. За темою дисертації Гамова О. О. опублікувала 8 наукових праць, в тому числі 1 монографія у співавторстві, 1 стаття у періодичному науковому виданні іншої держави, 2 статті у міжнародних журналах, що входять до наукометричних баз даних Scopus, 3 статті у наукових фахових виданнях України.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам п. 11 Порядку проведення експерименту з присудження наукового ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 06 березня 2019 року № 167.

Основний зміст дисертації викладено послідовно – від аналізу відомих із літературних джерел відомостей про об'єкт і предмет дослідження, процеси формування фаз, що здатні забезпечити готовий матеріал високою міцністю, вогнетривкістю та термостійкістю до фізико-хімічних закономірностей формування фазового складу та структури барійалюмінатних цементів як на основі хімічних реагентів, так із з використанням відходів промисловості.

Академічна доброчесність

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, що містять основні наукові результати дисертації, не виявлено.

Зауваження:

За результатами ознайомлення з дисертаційною роботою можна зробити наступні зауваження:

1. При описі вихідних сировинних матеріалів (підрозділ 2.1) доречно було б навести опис електроплавильного корунду, що використовувався як заповнювач при синтезі бетонів;

2. В підрозділі 2.1 відсутня інформація щодо умов синтезу гексаалюмінату барію;

3. У підрозділі 3.2 при проведенні термодинамічних розрахунків вірогідності утворення сполуки $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ із хімічно чистих речовин в системі, що досліджується, не була врахована газова фаза;

4. При спробі синтезу сполуки $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ (підрозділ 3.2, стор. 77 дисертації) із результатів проведеного рентгенфазового аналізу спеку не зрозуміло, чому на представлений рентгенограмі відсутні кобальтвмісні фази;

5. При дослідженні термічних властивостей бетонів у підрозділі 5.3 здобувачем не вказано, яким способом проводилось ущільнення бетонних зразків;

6. В підрозділі 5.3 також не вказано режим сушіння й показники вогневої усадки.

Висновок

Зроблені зауваження не впливають на позитивну оцінку даної дисертаційної роботи. Дисертаційна робота Гамової Ольги Олександрівни "Вогнетривкий цемент на основі композицій системи $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ " за своїм змістом відповідає спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія. Дисертація є завершеним науковим дослідженням, що має наукове та практичне значення. З урахуванням вищесказаного, вважаю, що за змістом, рівнем виконання та одержаних наукових результатів, дисертаційна робота відповідає вимогам п. 10, 11, 12 Порядку проведення експерименту з присудження наукового ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 06.03.2019 року № 167,

а здобувач Гамова Ольга Олександрівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент доктор технічних наук, процесор, професор кафедри інженерії вагонів та якості продукції Український державний університет залізничного транспорту



Едвін ГЕВОРКЯН

Едвін Геворкян
Ольга Ольговська