

ВІДГУК

офіційного опонента
ЛЮТОГО РОСТИСЛАВА ВОЛОДИМИРОВИЧА

на дисертаційну роботу

ОСИПЕНКО ІРИНИ ОЛЕКСАНДРІВНИ

**«Використання пилоподібних відходів електromеталургійних виробництв
для створення металофосфатних композицій формувальних та стрижневих
сумішей»**

подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
за спеціальністю 05.16.04 – Ливарне виробництво

Актуальність теми дисертації.

У технології виготовлення литих деталей із будь-яких сплавів передбачено використання формувальних і стрижневих сумішей, які багато в чому визначають якість готової продукції. Зараз широко використовується обмежене коло сумішей, в основному із вмістом органічних (смоляних) зв'язувальних матеріалів. Подальше зростання обсягів литва у світі потребує залучення більшої кількості формувальних матеріалів, що, у свою чергу, негативно впливає на екологію. Більшість країн обмежує використання піщано-смоляних сумішей та синтез компонентів до них.

Вказані об'єктивні причини призвели до активного пошуку нових матеріалів для виготовлення форм і стрижнів. У першу чергу, даними питаннями зайнялись вчені країн, які стрімко розвиваються і потребують найшвидшого впровадження розробок у виробництво.

Протягом 2015...2020 років з'явився ряд винаходів у Китаї, Республіці Корея, США, Японії, об'єктами яких є неорганічні, екологічно безпечні зв'язувальні матеріали. Переважна більшість винаходів стосується зв'язувальних компонентів силікатної (близької до рідкого скла) і фосфатної природи.

Отже, питання пошуку нових матеріалів, які відповідають вимогам ливарного виробництва, можуть бути отримані у значних кількостях та є екологічно безпечними, є дійсно актуальним.

Актуальність цього дослідження підкріплена ще й тим, що об'єктом дослідження є пилоподібні відходи різних металургійних виробництв, які самі собою являють екологічну проблему, якщо не знайти їм галузь використання.

Ливарне виробництво не вперше стає споживачем багатотонних відходів. Слід згадати приклади використання технічних лігносульфонатів, які залишаються після виробництва целюлози; ферохромового шлаку та нефелінового шламу для сумішей з рідким склом; окалини та відпрацьованих магнезитових вогнетривів у складі залізофосфатних та магнійфосфатних холоднотвердних сумішей (ХТС).

Розроблення і впровадження у виробництво нових фосфатних ХТС із підвищеними фізико-механічними та технологічними властивостями, які забезпечують підвищення якості виливків із поширеної зносостійкої сталі, є безперечно актуальним завданням ливарного виробництва.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше встановлено закономірності комплексного впливу хімічного складу і дисперсності пилу з аспіраційних установок і мультициклонів металургійних підприємств України на технологічну активність у фосфатних холоднотвердних сумішах, що обумовлено необхідністю врахування площі поверхні пилу як елементу впливу на загальну енергію досліджуваних систем.

Цей пункт наукової новизни повною мірою розкрито у розділі 3 дисертації. Закономірності зміцнення сумішей із окремими матеріалами досліджено у п. 3.1-3.5, після чого у п. 3.6 з використанням планування експериментів виконано дослідження (табл. 3.7, табл. 3.9) комплексного впливу хімічного складу пилу. Також показано, що розмір часток та їх питома поверхня грають не менш важливу роль у процесах зміцнення сумішей, ніж хімічний та мінералогічний склад пилу.

2. Вперше встановлено закономірності комплексного впливу вмісту пилу техногенного походження і ортофосфорної кислоти в межах від 1 до 10 % за масою на властивості фосфатних холоднотвердних сумішей, що обумовлено рівнем технологічності та собівартості досліджуваних сумішей.

У результаті численних експериментів, які полягають у визначеннях фазового складу кожного пилу до і після контакту з ортофосфорною кислотою (рис. 3.3, 3.6, 3.8, 3.10, 3.12, 3.14, 3.16, 3.18, 3.20, 3.23, 3.24), визначенні фізико-механічних властивостей зразків суміші та оптимізації результатів дослідження (розділ 4), встановлено закономірності зміцнення ХТС та їх компонентний склад.

3. Вперше встановлено якісний рівень хімічної активності MnO і MnO_2 в пилу техногенного походження по відношенню до ортофосфорної кислоти в її водному розчині, що обумовлено відсутністю такої інформації для цих оксидів у досліджуваній системі.

У ряду (3.6) на основі експериментальних досліджень взаємодії ортофосфорної кислоти із продуктами, які містять оксиди марганцю, представлено закономірності хімічної активності оксидів металів до ортофосфорної кислоти. Отримані дані є важливим науковим внеском до вже відомого ряду активності (3.4) і значною мірою розширюють можливості використання пилоподібних відходів у складі фосфатних ХТС.

4. Вперше встановлено адитивний характер впливу хімічного складу кристалічних фаз та питомої поверхні пилу на величину технологічної активності фосфатних холоднотвердних сумішей та, відповідно, їх властивостей, що обумовлено характером та кількістю зв'язувальних матеріалів, які виникають між поверхнею пилу та частинок піску.

Авторкою дисертації питома поверхня пилу розглядається як технологічний фактор, який на рівні із хімічним та мінералогічним складом впливає на процеси твердіння сумішей. Більше того, відносний вплив цього фактора виявлений у чисельному еквіваленті (рівняння (3.3) і (3.7), а також ряд активності (3.6)) і показано, що зміною цього параметра можна у широких межах керувати властивостями фосфатних ХТС.

5. Подальший розвиток отримали уявлення про механізм структурування фосфатних холоднотвердних сумішей, які містять пил техногенного походження металургійних підприємств України.

Пил техногенного походження металургійних підприємств України характеризується підвищеним вмістом оксидів алюмінію, кремнію та марганцю, які до цього не розглядалися у жодній із робіт як можлива основа для створення ХТС. У роботі показано структурування сумішей не тільки після додавання ортофосфорної кислоти, а і після додавання води (рис. 3.1). Отримані висновки дають змогу використати пил техногенного походження як для стрижневих, так і для формувальних сумішей.

Практичне значення отриманих у дисертаційній роботі результатів.

За результатами проведених досліджень встановлено теоретичні та технологічні умови використання у формувальних фосфатних ХТС вторинних матеріалів (пилоподібних відходів електротермічного виробництва). Вони після хімічної взаємодії з ортофосфорною кислотою утворюють нові зв'язувальні матеріали для формувальних та стрижневих сумішей, які дають змогу підвищити якість виливків з високоманганової сталі 110Г13Л та частково утилізувати високодисперсні відходи електromеталургійного виробництва підприємств України.

Результати роботи пройшли дослідно-промислову апробацію на підприємствах: АТ «ДнСЗ» (м. Дніпро) та ВАТ «ПРМЗ» (м. Дніпро) з позитивними результатами (Акт від 20.01.2021 р. та відгук №4 від 13.01.2003 р.).

Результати досліджень впроваджено в навчальний процес Національної металургійної академії України і використовуються при виконанні випускних кваліфікаційних робіт бакалаврів та магістрів (Акт від 01.09.2020 р.).

Практична цінність результатів роботи не викликає сумнівів. Вона полягає у використанні продуктів українського виробництва, боротьбі за екологію з точки зору утилізації відходів та зменшення шкідливих викидів у ливарних цехах. Шорсткість поверхонь виливків (рис. 5.2, 5.3, 5.4) та розмірна точність (рис. 5.6) при використанні форм і стрижнів із розроблених ХТС підтверджують факт підвищення якості литва.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі.

Дисертаційна робота складається із вступу та 5 розділів з висновками до кожного із них, загальних висновків, переліку використаних джерел із 129 найменувань, 4 додатків. Загальний обсяг дисертації викладено на 161 сторінці машинописного тексту.

Обґрунтування наукових та практичних результатів базується на поєднанні даних літературних джерел, пов'язаних з темою дисертації, та власних даних, отриманих здобувачкою особисто.

Наукові положення дисертації, висновки та рекомендації є достатньо обґрунтованими, вони відповідають сучасним уявленням щодо створення нових ефективних холоднотвердних стрижневих і формувальних сумішей для ливарного виробництва.

Літературний огляд акцентовано на формувальних та стрижневих сумішах із фосфатними зв'язувальними компонентами, інші суміші наведено лише для порівняння. Здобувачка детально проаналізувала усі відомі матеріали для приготування фосфатних ХТС, фізико-хімічні процеси їх твердіння та властивості цих сумішей (табл. 1.1, 1.2, 1.3, 1.4). Показано, що промислові відходи техногенного походження являються поширеною складовою таких сумішей. Однак продукти, які утворюються під час виробництва феросиліцію, феромарганцю, електрокорунду тощо науковому вивченню та практичній перевірці досі не піддавались.

Вибраний перелік лабораторних методів досліджень та оброблення даних повною мірою відповідає поставленим у роботі задачам. Крім безпосереднього визначення властивостей фосфатних ХТС, виконано детальне дослідження матеріалів, використаних для їх приготування, що дало змогу пояснити в кінцевому підсумку особливості формування властивостей та способи керування ними.

Здобувачкою встановлено важливий ефект твердіння композицій пилів різного походження у поєднанні з водою, що зумовлено їх структуруванням, утворенням кристалогідратів, і переважно залежить від розмірів часток пилу. Показано, що активність цих матеріалів значною мірою зростає за умови зниження розмірів часток менше 3 мкм.

Використання продуктів із вмістом оксидів марганцю, як встановлено у роботі, забезпечує твердіння сумішей при нормальній температурі із досить швидким набором міцності. Рентгенофазовий аналіз вихідних матеріалів та лабораторні експерименти дали змогу чітко розмежувати оксиди марганцю MnO_2 і MnO за рівнем технологічної активності до ортофосфорної кислоти. Показано, що як і оксиди заліза різної валентності, вони значною мірою відрізняються за своєю активністю, що продемонстровано у ряді (3.6). Однак фосфати марганцю у структурі зв'язувальних компонентів у роботі не ідентифіковано, тому слід вважати, що вони утворюються з аморфною структурою.

Також важливим науковим результатом є порівняння активності до ортофосфорної кислоти матеріалів з аморфною і кристалічною структурою. У розділі 3 підтверджено, що навіть сполуки активних металів Na, K, Ca, перебуваючи в аморфній формі, не вступають у взаємодію з цією кислотою, а тому твердіння сумішей зумовлено утворенням фосфатів заліза та навіть алюмінію.

Кожний графік, рисунок, таблиця містять необхідні пояснення, викладені у чіткій та зрозумілій формі.

Висновки по розділам дисертаційної роботи та загальні висновки повною мірою відображають основі теоретичні та практичні досягнення авторки, здобуті в ході експериментів, представляють собою відповіді на поставлену мету і задачі дослідження.

Вважаю, що дисертаційна робота Осипенко І.О. є закінченою науково-дослідною роботою і повною мірою відповідає спеціальності 05.16.04 – Ливарне виробництво.

Дисертація та автореферат оформлені відповідно до чинних вимог.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність отриманих результатів забезпечено використанням значної кількості експериментального обладнання та методик дослідження.

У роботі визначено хімічний та фазовий склад вихідних матеріалів та продуктів їх взаємодії з ортофосфорною кислотою, проведено аналіз дисперсності. Фізико-механічні властивості сумішей визначено за загальноприйнятому лабораторному обладнанні. Зокрема, для визначення газопроникності використано більш точний нормальний (розрахунковий) метод замість прискореного. Особливу увагу приділено такій важливій властивості сумішей як обсіпаємість, яка має значний вплив на якість поверхонь виливків.

Широко запроваджено метод планування експериментів із застосуванням планів Шефе та графічної оптимізації, що дало змогу чітко виявити склад сумішей, який забезпечує найвищий рівень властивостей (розділ 4).

Для визначення шорсткості литих поверхонь використано досить точний метод зйому профілограм (п. 5.2). Розмірну точність виливків визначено статистичним методом із застосуванням великого об'єму вибірки (п. 5.3).

Достовірність результатів теоретичних досліджень підтверджено у виробничих умовах. Розроблені фосфатні ХТС забезпечують належну якість литих деталей, а властивості сумішей у виробничих і лабораторних умовах майже не відрізняються.

Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях.

Матеріали дисертації опубліковано у 12 наукових працях, у тому числі 1 статті у міжнародних наукометричних базах, 4 статей у фахових виданнях України, 1 статті у закордонному журналі, 2 патентах на корисну модель; 4 тезах конференцій.

Публікації достатньою мірою відображають зміст і основні положення дисертації.

Основні зауваження до дисертації.

1. У роботі для усіх зразків пилу техногенного походження застосовано термін «відходи», який створює негативне враження. Більш вдалим вважаю термін «побічні продукти».

2. Вибір матеріалів для досліджень залишає ряд запитань. Працювати із продуктами непостійного хімічного складу дуже важко із двох причин: 1) від партії до партії хімічний склад може суттєво змінюватися, і це має впливати на властивості суміші; 2) має бути налагодженим стабільне виробництво цих побічних продуктів, щоб вони завжди були у достатній кількості.

3. Факт утворення AlPO_4 після взаємодії будь-якого із досліджених матеріалів з ортофосфорною кислотою є сумнівним (наприклад, рис. 3.6 на с. 63). При нормальних умовах кислота не реагує з оксидом алюмінію, тому фосфат не повинен утворюватися. При розшифровці рентгенограми AlPO_4 у формі «берлініт» та SiO_2 у формі «кварц» мають абсолютно однакові лінії, ці дві речовини розділити неможливо. Очевидно, тут і на подальших рентгенограмах лінії відповідають кварцу.

4. Залишається незрозумілим, чому при наявності у складі пилу Na_2O , K_2O , MgO , CaO першим у реакцію з кислотою має вступати Fe_2O_3 (с. 64). Очевидно, спершу мають прореагувати активні компоненти, а далі черга дійде до оксиду заліза.

5. Неодноразово у тексті (с. 73, с. 96) та у висновках указано про хімічну активність SiO_2 і Al_2O_3 до ортофосфornoї кислоти. Але відомо, що ці оксиди вступають у взаємодію з кислотою виключно після нагрівання до $250\ldots 300^\circ\text{C}$, тому вони не можуть брати участь у формуванні міцності ХТС.

6. Незрозуміло, чому диференційний термоаналіз виконано тільки для одного із матеріалів – пилу виробництва феросиліцію ПГВФ (рис. 3.4).

7. При написанні переліку використаних джерел є відхилення від правил його оформлення, а саме номери за списком 17, 47, 67, 93.

Наведені зауваження не знижують загального враження та не ставлять під сумнів теоретичну та практичну значимість роботи та її наукову новизну.

Висновки щодо відповідності дисертації встановленим вимогам.

У дисертації **Осипенко Ірини Олександрівни** за темою «Використання пилоподібних відходів електromеталургійних виробництв для створення металофосфатних композицій формувальних та стрижневих сумішей» вирішено актуальну задачу із розроблення та впровадження у виробництво нових ХТС фосфатного класу із підвищеними фізико-механічними та технологічними властивостями, які забезпечують підвищення якості виливків із поширеної зносостійкої високоманганової сталі.

Дисертаційна робота містить раніше не захищені наукові положення і одержані автором нові науково обґрунтовані та практично підтверджені результати.

Вважаю, що дисертаційна робота за своєю вагомістю, новизною наукових результатів, їх практичним значенням, кількістю та обсягом публікацій повною мірою відповідає вимогам пп. 9, 11, 12, 13, 14 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 №567 щодо кандидатських дисертацій, а автор дисертаційної роботи – Осипенко Ірина Олександрівна – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.04 – Ливарне виробництво.

Офіційний опонент:
кандидат технічних наук,
доцент кафедри ливарного виробництва
чорних і кольорових металів
Національного технічного університету
України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»

Підпис Лютого Р.В. засвідчую:

