ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Тишковець Марії Вячеславівни

на тему «Створення неорганічних зв'язувальних компонентів і процесів формоутворення ливарних стрижнів на їх основі»,

представлену на здобуття ступеня доктора філософії

в галузі знань 13 Механічна інженерія

за спеціальністю 136 Металургія

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. У сучасних технологіях формоутворення широко використовують обмежене коло сумішей, в основному із вмістом органічних (смоляних) зв'язувальних матеріалів. Подальше зростання обсягів литва у світі потребує залучення все 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.

Протягом 2015…2022 років об'єктами винаходів у Китаї, Республіці Корея, США, Японії, 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, які є екологічно безпечними та створення на їх основі технологій виробництва стрижневих сумішей, є дійсно актуальним.

Метою дисертаційної роботи є створення технології синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів та розроблення на їх основі екологічних стрижневих сумішей з підвищеними технологічними властивостями для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів.

Задачі дослідження:

1. Проаналізувати фізико-хімічні процеси, які відбуваються у системах ортофосфорної кислоти з неорганічними солями металів; встановити теоретичні передумови синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів та здійснити їх практичну перевірку.

2. Визначити фазовий та мінералогічний склад зв'язувальних компонентів, утворених при взаємодії неорганічних солей натрію з ортофосфорною кислотою.

3. Дослідити динаміку структурних перетворень під час нагрівання зв'язувальних компонентів, утворених у системах ортофосфорної кислоти із сульфатом алюмінію та триполіфосфатом натрію.

4. За методами планованих експериментів установити залежність фізико-механічних властивостей стрижневих сумішей від складу та визначити їх оптимальні рецептури.

5. Провести лабораторні випробування розроблених стрижневих сумішей, встановити їх робочі властивості та параметри якості виливків із залізовуглецевих сплавів.

6. Розрахувати економічну ефективність від впровадження нових стрижневих сумішей та технологій виготовлення ливарних стрижнів та визначити рекомендації щодо їх застосування.

У дисертаційній роботі Тишковець М.В. для створення нових зв'язувальних матеріалів використано поширені і недефіцитні неорганічні солі алюмінію і натрію в поєднанні з ортофосфорною кислотою. Такі результати представляються вперше.

У темі дисертації відзначено дві важливих складових – створення неорганічних зв'язувальних матеріалів та створення стрижневих сумішей на їх основі. Для стрижневих сумішей дуже важливими є багато додаткових характеристик матеріалу, окрім зв'язувальної здатності. Це і термічна стійкість, і хімічна інертність до металевих розплавів, і забезпечення легкого вилучення стрижнів із внутрішніх порожнин литих деталей. Вирішення цих питань у комплексі безперечно актуальне.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна полягає в наступному:

1. Вперше встановлено механізм утворення фосфатів натрію із зв'язувальними властивостями в результаті прямої хімічної взаємодії хлориду натрію з ортофосфорною кислотою при температурі близько 300 °С.

2. Вперше визначено кінетику утворення фосфатів натрію в результаті хімічної взаємодії його неорганічних солей (Na_2CO_3, $Na_5P_3O_{10}$, NaCl) з ортофосфорною кислотою та показано, що залежно від температурних інтервалів взаємодії між вказаними компонентами утворюються орто-, піро- та метафосфати натрію.

3. Вперше встановлено закономірності впливу кристалічної будови (співвідношення радіусів катіона та аніона та водневих зв'язків) синтезованих фосфатів натрію на їх зв'язувальну здатність у складі формувальних та стрижневих сумішей.

4. Вперше розроблено опис механізму термічних перетворень зв'язувального компонента, утвореного із ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію, та визначено його фазовий склад при різних температурах в інтервалі від 200 до 1000 °С.

5. Досліджено динаміку фізико-хімічних перетворень зв'язувального компонента, утвореного із ортофосфорної кислоти і триполіфосфату натрію при нагріванні від 200 до 1000 °С.

Пункти наукової новизни результатів дисертаційного дослідження знайшли своє підтвердження:

1. Вказане наукове положення розкрито у розділі 4 дисертації. В п. 4.1.2 представлено результати термодинамічних розрахунків, які підтверджують, що після нагрівання до температури більшої за 250 °С хлорид натрію має вступати у взаємодію з ортофосфорною кислотою. На рис. 4.6 показано, що максимальну міцність суміш на основі кварцового наповнювача із поєднанням цих двох речовин має при температурі 300 °С. На рис. 4.11 (с. 95) наведено результат фазового аналізу, який підтверджує, що в системі дійсно утворюється кристалічний зв'язувальний компонент, який має форму метафосфату натрію.

2. У результаті порівняння отриманих наукових результатів визначено наступне. Зв'язувальний компонент у композиції карбонату натрію з ортофосфорною кислотою за термодинамічним розрахунком утворюється вже при нормальній температурі (графік 4.1) та має форму ортофосфату натрію (фазовий аналіз на рис. 4.8). Зв'язувальний компонент у композицій триполіфосфату натрію з кислотою утворюється при 150…200 °С і має форму пірофосфату натрію (рис. 4.14 на с. 98). Зв'язувальний компонент у композиції хлориду натрію з кислотою, як визначено у п. 1 Новизни – метафосфат натрію, утворюється при 300 °С.

3. У табл. 4.1 на с. 99 наведено розрахункові дані автора щодо кристалічних характеристик різних фосфатів та їх порівняння з попередньо відомими даними інших авторів. На рис. 4.15 на с. 98 наведено схематичну будову пірофосфатів в порівнянні з ортофосфатами, з якої видно, що іон P_2O_7 має значно більший радіус, і це є передумовою для забезпечення максимальної зв'язувальної здатності саме пірофосфату натрію.

4. Вказане положення розкрито у розділі 3 дисертації. Для підтвердження використано диференційний термогравіметричний аналіз (рис. 3.4) та результати фазового аналізу (рис. 3.3, 3.5, 3.6). Авторка дисертації детально проаналізувала усі перетворення та описала їх хімічними рівняннями (3.7) – (3.10). Матеріальний баланс рівнянь повною мірою відповідає результатам обох проведених структурних аналізів, отже пояснення усіх перетворень повною мірою достовірні.

5. На основі даних фазових аналізів (рис. 4.14 і 4.17) та диференційного термогравіметричного аналізу (рис. 4.16) підтверджено проходження ряду фазових перетворень та їх температурні інтервали з метою прогнозування

подальших властивостей стрижневої суміші на основі цього зв'язувального компонента.

Наукові положення дисертації є достатньо обґрунтованими, вони відповідають сучасним уявленням щодо створення нових ефективних стрижневих сумішей для ливарного виробництва.

У вступі обґрунтовано вибір теми дисертаційного дослідження, поставлено мету за задачі. Представлено наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів роботи, особистий внесок здобувача, дані про апробацію результатів та загальну структуру дисертації. Вступ оформлено згідно наявних вимог, зрозуміло та стисло.

В першому розділі представлено опис сучасних формувальних матеріалів та процесів виготовлення ливарних форм і стрижнів. Зокрема, у п. 1.2.2 наведено інформацію про неорганічні зв'язувальні матеріали, які відомі на сьогодні для виготовлення стрижнів. У п. 1.3 проаналізовано фізико-хімічно основи створення фосфатних зв'язувальних композицій та визначено невіришені питання у цій сфері. Дуже ґрунтовно проаналізовано процеси синтезу фосфатних зв'язувальних компонентів (табл. 1.5) та стрижневих сумішей для ливарного виробництва на їх основі (табл. 1.6). Цю інформацію можна використати не для однієї дисертаційної роботи в подальшому, вона добре систематизована і критично оцінена. На основі такого ґрунтовного аналізу чітко визначено мету та задачі дисертаційної роботи.

У другому розділі представлено методи вирішення мети та задач дисертації. Тут поєднано стандартні методики із оригінальними, максимально залучено передове наукове обладнання. Загальний хід проведення досліджень, який полягає у попередньому проведенні розрахунків та аналізу хімічних взаємодій, подальшому здійсненні їх на практиці, аналізі утворених продуктів та вивченні їх властивостей і в кінцевому підсумку визначенні властивостей стрижневих сумішей на основі досліджених матеріалів, є оптимальним. Опис технологій створення зв'язувальних компонентів та приготування стрижневих сумішей викладено повно і зрозуміло. У п. 2.6 описано один із прогресивних методів планування експериментів, який дає змогу отримати більше інформації від системи при меншій витраті матеріалів та енергетичних ресурсів.

У третьому розділі дисертації представлено всі результати дослідження зв'язувального компонента, який отримано із ортофосфорної кислоти і сульфату алюмінію. У п. 3.1 і 3.2 наведено підтвердження пункту 4 наукової новизни. В п. 3.3 поставлено важливе для технології виготовлення ливарних стрижнів питання – використання твердого, попередньо приготовлено, зв'язувального компонента, або рідкого, який утворюється вже безпосередньо у складі стрижневої суміші. Авторка дисертації підтверджує можливість впровадження обох процесів (рис. 3.8), адже за різних масових співвідношень ортофосфорної кислоти та сульфату алюмінію зв'язувальний компонент все одно утворюється. У п. 3.4 і 3.5 представлено дослідження властивостей сумішей із сухим та рідким зв'язувальним компонентом, з побудовою рівнянь

регресії, графічних залежностей та спробою графічної оптимізації. Усі висновки, сформульовані за цим розділом, повною мірою підтверджено.

У четвертому розділі досліджено кінетику взаємодії неорганічних сполук натрію з ортофосфорною кислотою та термічну стабільність утворених в результатів зв'язувальних компонентів. У п.4.1.1 проведено теоретичний та практичний аналіз процесів взаємодії карбонату та гідрокарбонату натрію з ортофосфорною кислотою, в результаті якого підтверджено (про це свідчать дані рис. 4.3 і 4.4), що для створення фосфатного зв'язувального компонента однаково придатні обидві ці сполуки. Про взаємодію хлориду натрію з ортофосфорною кислотою (п. 4.1.2) йдеться у пункті 1 наукової новизни роботи. З метою вирішення поставлених задач наукового дослідження детально проаналізовано фазовий склад і його зміни у різних фосфатах натрію. Усі результати підтверджено даними фазового аналізу, при цьому відмічено як появу кристалічних фаз, так і аморфних (наприклад, рис. 4.10 на с. 94 або рис. 4.17 на с. 102), які виникають після високотемпературного нагрівання та подальшого охолодження досліджених зв'язувальних компонентів. В п. 4.3 представлено результати дослідження властивостей стрижневих сумішей з усіма дослідженими до цього фосфатами натрію. Тут також використано методи планування експериментів. Зокрема, досить складну форму залежностей на рис. 4.22 авторка дисертації пояснює особливостями хімічних процесів, які відбуваються у складі суміші.

В цілому, у розділі 4 проведено порівняльний аналіз стрижневих сумішей із так званими твердими та рідкими зв'язувальними компонентами. Тверді являють собою попередньо синтезовані, тобто вже готові продукти. Рідкі – це розчини неорганічних солей натрію в ортофосфорній кислоті, з яких вже під час теплового оброблення стрижня синтезується зв'язувальний компонент.

В розділі 5 визначено важливі технологічні властивостей розроблених стрижневих сумішей: стійкість до утворення пригару, роботу вибивання, гігроскопічність. У результаті показано, що деякі суміші забезпечують відсутність пригару на поверхні литих деталей навіть при використанні непофарбованих стрижнів. Усі суміші забезпечують задовільну шорсткість литих поверхонь. Суміші з фосфатами алюмінію мають мінімальну роботу вибивання, а з фосфатами натрію (і це пояснено в роботі) – досить високу. Це пов'язано із частковим спіканням зв'язувальних компонентів. При цьому авторкою дисертації запропоновано видалення стрижнів у воді, яке базуються на фізичній розчинності фосфатів натрію. Із литих деталей, представлених на рис. 5.18, ливарні стрижні успішно вилучено саме таким способом. Завершується розділ розрахунками економічної ефективності використання розроблених стрижневих сумішей.

В додатках представлено Акти впровадження результатів дисертації у навчальний процес.

Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі **Тишковець М.В.** висока оскільки:

– базується на фундаментальних положеннях теорії формування виливків і теорії створення нових ефективних стрижневих і формувальних сумішей для ливарного виробництва та на комплексному критичному аналізі наявного в літературних та інформаційних джерелах матеріалу за даною проблемою;

– реалізовано класичний підхід до наукового дослідження, який включає в себе постановку мети, визначення завдань дослідження *(вступ)*, аналітичний огляд *(розділ перший)*, в якому проаналізовано науково-технічну літературу щодо сучасного стану технологій виготовлення ливарних стрижнів, наведено інформацію про неорганічні зв'язувальні матеріали, проаналізовано фізико-хімічні основи створення фосфатних зв'язувальних композицій та процеси створення стрижневих сумішей і визначено невирішені питання у цій сфері; розробку методики досліджень *(розділ другий)*; представлено всі результати дослідження зв'язувальних компонентів, вирішено питання використання твердого та рідкого зв'язувальних компонентів, підтверджена можливість впровадження обох процесів, представлено дослідження властивостей сумішей із сухим та рідким зв'язувальними компонентами, з побудовою рівнянь регресії, графічних залежностей та спробою графічної оптимізації *(розділ третій)*; досліджено кінетику взаємодії неорганічних сполук натрію з ортофосфорною кислотою та термічну стабільність утворених в результатів зв'язувальних компонентів, детально проаналізовано фазовий склад і його зміни у різних фосфатах натрію, представлено результати дослідження властивостей стрижневих сумішей на основі використання методів планування експериментів *(розділ четвертий)*; представлено результати практичних випробувань з використанням усіх розроблених в роботі стрижневих сумішей, визначено важливі технологічні властивості цих стрижневих сумішей: стійкість до утворення пригару, роботу вибивання, гігроскопічність. запропоновано видалення стрижнів у воді, представлено розрахунки економічної ефективності використання розроблених стрижневих сумішей *(розділ п'ятий)*;

– використано сучасні методи дослідження фізико-механічних властивостей: міцності при стисканні, обсипаємості, гігроскопічності та вибиваємості, та схильності стрижневих сумішей до утворення пригару, від яких залежить якість виливків;

– використано рентгенофазовий та диференційний термічний аналізи, термодинамічні розрахунки, математичне планування експериментів і математичну статистику, визначення фізико-механічних властивостей зразків з використанням сучасних лабораторних приладів для випробування сумішей;

– наведено якісне формулювання отриманих висновків.

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання створення фосфатних зв'язувальних компонентів та розроблення екологічних стрижневих сумішей з підвищеними технологічними властивостями для виготовлення виливків із залізовуглецевих сплавів виконано повністю, здобувач повною мірою оволодів методологією наукової діяльності.

Практичне значення результатів роботи.

Розроблено нові фосфатні зв'язувальні компоненти для ливарного виробництва, які відрізняються тим, що утворюються внаслідок хімічної взаємодії при нагріванні між ортофосфорною кислотою та неорганічними солями алюмінію і натрію. Процеси синтезу зв'язувальних компонентів можуть бути реалізовані як у складі стрижневої суміші під час теплового зміцнення стрижня, так і перед приготуванням суміші на хімічному підприємстві або безпосередньо у ливарному цеху. Процеси синтезу прості, малоопераційні, потребують мінімуму матеріалів. Готові зв'язувальні компоненти мають практично необмежений термін придатності, максимально екологічні. Стрижневі суміші забезпечують належну якість поверхонь виливків із залізовуглецевих сплавів.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Тишковець М.В. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 136 Металургія та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми «Металургія».

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям «Теорія та технологія ливарних форм».

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння (3,79%), можна зробити висновок, що дисертаційна робота Тишковець Марії Вячеславівни є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Мова та стиль викладення результатів

Дисертаційна робота написана українською мовою.

Дисертація складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури та додатків. Загальний обсяг дисертації 157 сторінок.

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

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи

Основні наукові положення дисертації доповідались та обговорювались на 28 науково-технічних конференціях: «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» IX-XIII (м. Київ, 2017-2022); «Перспективні технології,

матеріали і обладнання у ливарному виробництві» VII, VIII (м. Краматорськ, 2019, 2021); «Литьё, Металлургия» (м. Запоріжжя, 2017-2021); «Матеріали для роботи в екстремальних умовах» IX-XII (м. Київ, 2018-2021); «Прикладні науково-технічні дослідження» IV, V (м. Івано-Франківськ, 2020, 2021); «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (м. Київ, 2018, 2019); «Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах» (м. Запоріжжя, 2018, 2021), «Perspectives of world science and education» (м. Осака, 2019), «Управління якістю в освіті та промисловості: досвід, проблеми та перспективи» (м. Львів, 2021). У 2020 році інноваційний проєкт «Екологічний зв'язувальний матеріал для ливарного виробництва» пройшов до фіналу IX міжнародного конкурсу Sikorsky Challenge.

Наукові результати дисертації висвітлено у 36 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 2 статті у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; 3 статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, з яких 1 стаття у виданні, віднесеному до першого-третього квартилів (Q1–Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports; 0 патентів на винахід, що пройшли кваліфікаційну експертизу та безпосередньо стосується наукових результатів дисертації; 1 патент України на корисну модель; 0 одноосібних монографій, що рекомендовані до друку Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського та пройшли рецензування.

Кожну публікацію присвячено частковому вирішенню задач дисертації. У статях, викладених у науково-метричних базах, підтверджуються окремі положення наукової новизни роботи.

Таким чином, наукові результати, описані в дисертаційній роботі, повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Рекомендації щодо використання результатів дослідження

Результати досліджень можуть бути рекомендовані для використання науковими працівниками, які спеціалізуються в галузі створення нових формувальних та стрижневих сумішей, науково-дослідних організаціях та інститутах, технологами ливарних цехів, а також у навчальному процесі при читанні курсів «Формувальні матеріали», «Формувальні матеріали та суміші», «Теоретичні основи формоутворення», «Технологія ливарної форми».

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи:

1. У дисертаційній роботі не обґрунтовано, чому не досліджувались такі обов'язкові параметри формувальних сумішей як вологість і газопроникність сумішей. Без вивчення цих параметрів інформація про досліджувані суміші являється неповною.

2. Розділ 3, с. 76, рівняння регресії (3.11). Автор роботи не дала пояснень, чому відбувається падіння міцності зразків при стисканні при збільшенні температури їх сушіння.

3. Розділ 4, пункт 4.3.1., с. 111. Вважаю, що значення міцності при стисканні однакові для зразків сумішей, яка містить 30%-й розчин карбонату натрію в ортофосфорній кислоті 70%-ї концентрації H_3PO_4 і яка містить 20%-й розчин карбонату натрію в ортофосфорній кислоті 85%-ї концентрації H_3PO_4. Тому в табл. 4.8. краще було б показати обидва ці склади. Або провести більш детальні дослідження, щоб переконатися у правильності обраного складу. Це стосується досліджень і в пункті 4.3.2.

4. У розділі 4 досліджуються два різновиди карбонату натрію – Na_2CO_3 і $NaHCO_3$. По першому проведено фазовий аналіз утвореного зв'язувального компонента, а по другому такі дані відсутні, хоча і вказується, що обидві неорганічні сполуки забезпечують однаковий результат.

5. Планування експериментів використано для дослідження властивостей не всіх представлених в роботі стрижневих сумішей.

6. Розділ 5.1. Із тексту дисертації не ясно, чому для різних стержневих сумішей вибрані різні температури сушки. Бажано було б визначити оптимальну температуру сушіння і її тривалість.

7. Під час розрахунків економічного ефекту (п. 5.5) визначено виключно вартість компонентів, без урахування витрати енергоресурсів та тривалості теплового сушіння стрижнів, тому ці дані потребують уточнення.

8. Для порівняння властивостей сумішей та визначення економічної ефективності вибрано суміші з синтетичними смолами, тоді як більш вдалим порівнянням були б суміші з неорганічним зв'язувальним компонентом – рідким склом.

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок про дисертаційну роботу

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Тишковець Марії Вячеславівни на тему «Створення неорганічних зв'язувальних компонентів і процесів формоутворення ливарних стрижнів на їх основі» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для механічної інженерії. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п. 6 – 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про

присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач **Тишковець Марія Вячеславівна** заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 13 Механічна інженерія за спеціальністю 136 Металургія.

Офіційний опонент:

д. т. н., професор кафедри
ливарного виробництва НТУ
«Харківський політехнічний інститут» Ольга ПОНОМАРЕНКО

Підпис проф. Ольги Пономаренко
ЗАСВІДЧУЮ:
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"
ЗАЙЦЕВ Ю. І.
"17" 02 2022

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
код 02071180