ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Гришина Олександра Михайловича «Наукове обґрунтування та технологічні засади одержання залізо-хромістих губчастих лігатур для виробництва спеціальних марок сталі та порошкових матеріалів» на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.02 - Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів

1. Актуальність теми дисертації:

Металургійне виробництво, як відомо, залишається провідною галуззю для забезпечення потреби в конструкційних матеріалах усіх сфер світової економіки; у 2023 році глобальне світове виробництво сталі склало 1,85 млрд. тон. Україна, незважаючи на російську агресію, за підсумками 2023 року виробила 6,228 млн. тон сталі (+26,9% до попереднього року) та посіла 24-е місце у глобальному рейтингу виробників сталі, навіть піднявшись з 25-го місця у попередньому 2022 році.

У металургійному виробництві одним з найбільш застосовуваних і значущих елементів при легування сталі є **хром**, котрий використовуються як при виплавці рядових, так і спеціальних видів сталі – корозійностійких, інструментальних, підшипникових тощо; відповідно це потребує значної кількості феросплавів. У загальносвітовому виробництві феросплавів на частку сплавів хрому припадає ~ 27%. Для отримання сталей спеціального призначення провідне значення мають також такі легуючі компоненти як молібден, марганець, ванадій, нікель та ін. Зростання виробництва якісних марок сталі має супроводжуватися збільшенням обсягів та підвищенням якості легуючих матеріалів.

Опонент не може залишити без уваги появу в останні роки нового класу сталей - комплексно легованих та мікролегованих, не лише спеціальних, а й високоміцних низьколегованих сталей групи HSLA, де поряд із «традиційними» елементами – Cr та Mn, включено також до 0,5% Ni, 0,5% Mo, 0,3% Nb, 0,3% V та 0,05% B.

Це вимагає подальших досліджень щодо вдосконалення складу та існуючих технологій одержання феросплавів і лігатур із заданими властивостями, а також використання техногенних відходів, що в значних кількостях утворюються в технологічних процесах.

До 70-х років минулого сторіччя в Україні на Запорізькому феросплавному заводі велась виплавка широкої гамми хромістих феросплавів – високо-, середньо- та низьковуглецевого ферохрому, а також лігатур на основі хрому. Вже на початку нового двадцятого сторіччя Побузький феронікелевий комбінат вперше освоїв виплавку ферохрому з власної сировини - руди з відносно малих родовищ Середнього Побужжя, які раніше не експлуатувалися.

В даний час Україна не має власної сировинної бази для виробництва легуючих матеріалів на основі Mo, W, V та ін. Однак на металургійних підприємствах України, які працювали з імпортною сировиною, скупчилися відвали, які можуть отримати статус техногенних родовищ зазначених елементів.

Світова практика свідчить, що для переробки техногенної сировини, як правило – дрібної по гранулометрічному складу, потрібно вирішувати питання її попередньої підготовки, у тому числі методом брикетування. Розвиток також отримали процеси твердофазного відновлення попередньо брикетованої оксидної сировини, кінцевими продуктами яких є губчасті легуючі матеріали.

Процеси твердофазного відновлення і отримання губчастих легуючих матеріалів, як і раніше, залишається недостатньо вивченими, а фізико-хімія цих взаємодій все ще не має достатнього експериментального обґрунтування, наслідком чого є одночасне існування різних точок зору на механізм прямого відновлення.

В цьому плані **актуальність теми дисертаційної роботи** кандидата технічних наук Гришина О.М., який обрав предметом власного дослідження технологічні засади одержання залізо-хромістих губчастих лігатур для виробництва спеціальних марок, **не викликає жодного сумніву**.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами:

Мета та поставлені в дисертаційній роботі цілі, виконані дослідження та отримані результати відповідають пріоритетним напрямкам розвитку науки і техніки України на період до 2030 року, а саме п.3 «Енергетика та енергоефективність» та п.4 «Раціональне природокористування», що містяться у статті 3 Закону України від 11.07.2001р. №2623-III; Державній програми розвитку науки і техніки (відповідно до закону України №2519-17 від 12.10.2010 р.); Програмі поліпшення екологічного стану Дніпропетровської області за рахунок зниження забруднення навколишнього середовища на 2007-2015 р.р., затвердженої Головою обласної ради від 04.12.2007 р., та іншим науково-розпорядчим документам.

Розділи даної роботи входили до складу прикладних держбюджетних та госпдоговірних тем: «Створення фізико-хімічних моделей, аналіз та дослідження окислювально-відновлювальних процесів переробки змішаних залізних руд та техногенних відходів металургії» № ДР 0110U003242; «Розробка фізико-хімічних основ і технологій переробки покривних порід Криворізького басейну та хвостів збагачення з метою підвищення вмісту заліза та одержання окускованого цільового продукту» № ДР 0111U002926; «Розробка технології переробки мінеральної сировини техногенних родовищ» №ДР0121U113540.

Це є **додатковим підтвердженням актуальності** обраної дисертантом тематики проведення наукових досліджень.

3. Загальна характеристика роботи:

Дисертація складається із вступу та 6 розділів, загальних висновків, списку джерел, що використовуються з 435 найменувань. Дисертація має загальний обсяг 535 сторінок, містить 3 додатка, 161 ілюстрацію та 98 таблиць.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, надано інформацію щодо зв'язку роботи з пріоритетними науковими напрямами досліджень в країні та науковою тематикою ВУЗу, сформульовано мету та задачі досліджень. Зазначено об'єкт, предмет та методики досліджень; викладено оцінку дисертантом наукової новизни та практичного значення роботи, а також відомості щодо особистого внеску здобувача, апробації отриманих результатів і публікацій за темою дисертації.

У першому розділі виконано аналіз літературних даних щодо сировинної бази виробництва хромовмісних легуючих матеріалів, показано роль хрому у технологіях виробництва спеціальних марок сталі. Враховуючи скорочення запасів кондиційних руд для виплавки сплавів хрому, а також зростаючі вимоги до якості легуючих матеріалів, наведено аналіз використання лігатур, як можливу альтернативу ферохрому. Показано, що приблизно третина хромової руди, що видобувається у світі, використовуватися в рудовідновлювальних печах для виплавки сплавів хрому. Разом з тим, значна кількість некондиційних руд і різних техногенних відходів за складом також відповідають технологічним вимогам і після необхідної попередньої підготовки може використовуватися у виробництві. Автор проаналізував фізико-хімічні та технологічні можливості використання такого роду сировинних матеріалів, у тому числі для процесів твердофазного відновлення з отриманням відповідних лігатур.

У другому розділі дисертаційної роботи автор навів результати теоретичних та експериментальних досліджень, спрямованих на отримання газової фази з високим відновлювальним та регламентованим вуглецевим потенціалами. Розглянуто фізико-хімічні аспекти окисної газифікації вуглецю та карбідів, що утворюються у ході відновлювальних реакцій. Отримали теоретичне обґрунтування та експериментальне підтвердження такі факти, як невідповідність розрахункових термодинамічних передумов кінетичним закономірностям газифікації вуглецю за участі H_2O та CO_2; вплив $Fe_{мет.}$ та солей лужних металів на кінетику газифікації. Виконано фізико-хімічний аналіз конверсії метану на поверхні відновленого заліза, показано можливість оптимізації параметрів цього процесу з метою одержання високого відновлювального потенціалу газової фази та забезпечення теплового режиму.

У третьому розділі наведено результати досліджень вуглецевотемірчного відновлення хрому у простих та складних системах. Побудовано діаграму рівноваги системи Cr – O – C, визначено температурні межі різних фаз, отримано температурні залежності енергії Гіббса реакцій відновлення хрому вуглецем при

різних відношеннях С/О. Показано утворення у системі метастабільних карбідів; вперше експериментально підтверджено дволанковий механізм процесу і побудовано математичну модель відновлення оксидів металів різної хімічної міцності вуглецем у багатокомпонентних дисперсних системах.

Оцінено вплив каталітичних добавок на швидкісні показники відновлювальних реакцій, включно неоднозначну роль $Fe_{мет.}$; встановлено важливу роль парів Cr_2O_3 у вуглетермії відновлення хрому.

Виконано термодинамічний аналіз процесу відновлення Cr_2O_3 вуглецем у комплексних системах, розраховано рівноважний склад газової фази; мінеральний склад вихідних, проміжних та кінцевих продуктів відновлення досліджено рентгенофазовим методом. Експериментально вивчена кінетика відновлення хрому у простих та складних системах при варіюванні температури, виду відновника та співвідношення компонентів шихти Оцінена можливість інтенсифікації процесу твердофазного відновлення оксидів шляхом електромагнітного впливу (ЕМП) на систему, що реагує.

У четвертому розділі представлені результати дослідження комплексного відновлення хрому за участю неконвертованого природного газу, Проаналізовано варіант організації відновлення хрому сумішами газових відновників систем CH_4+H_2O та CH_4+CO_2.

За результатами термодинамічного моделювання процесу відновлення $Fe(CrO_2)_2$ метаном отримано модель, яка описує послідовність перетворень у системі через утворення оксикарбіду типу $Cr_3O_nC_{n-1}$. Оцінено вплив різних каталітичних добавок на повноту і кінетику відновлювання за участю газової фази з воднем.

Вперше запропоновано методику розрахунку вхідного та вихідного газових потоків при комплексному відновленні рудовугільних брикетів та окатишів.

У п’ятому розділі представлено результати фізико-хімічного аналізу процесів утворення карбідів, їх властивості та використання. Встановлено, що карбіди, отримані різними способами, мають унікальні властивості. Вони за певних умов (температура та відношення С/О) безпосередньо беруть участь у відновленні оксидів через стадію газифікації з перетворенням карбіду у оксикарбід і наступним розпадом його на Cr_2O_3 і Cr_7C_3.

Показано, що утворення карбідної фази у процесі відновлення оксидів хрому та заліза може розвиватися за двома напрямками: взаємодія металу з вуглецем шихти та шляхом ізоморфного заміщення атомів кисню в оксиді на атоми вуглецю. На формування карбідної фази в умовах твердофазного відновлення впливають процеси дифузії катіонів металів, аніонів та вакансій. Встановлено, що кількість вуглецю впливає на кількість карбідів, що утворюються, а тип і морфологія їх залежить від вмісту і властивостей карбідоутворюючих елементів; вперше запропоновано алгоритм розрахунку температурних параметрів газифікації карбідів.

У шостому розділі наведені результати теоретичних та експериментальних досліджень, технологічних аспектів отримання залізо-хромистих лігатур із низьким змістом вуглецю. Показано, що введення у процес відновлення карбідів створює можливість зниження вуглецю у кінцевому продукті.

Вступ у відновлювальний процес карбіду змінює характер взаємодії внаслідок утворення змішаного карбіду $(Cr, Fe)_7C_3$, поява якого позитивно впливає на реакцію відновлення оксиду Cr_2O_3 і газифікацію карбіду Cr_3C_2 та знижує активність карбідної фази. Встановлено, що варіювання співвідношеннями O/C та Cr/Fe дозволяє знизити концентрацію вуглецю в продукті до ~2.0%. Дослідження кінетики окислювального зневуглецювання показало, що процес протікає з досить високою швидкістю вже за температури 1573К.

Вперше запропоновано двоетапний спосіб отримання Fe – Cr лігатур з низьким вмістом вуглецю, заснований на використанні на другому етапі процесу вуглецевого потенціалу первинної лігатури для відновлення оксидної шихти. Цей спосіб ефективний ще й тим, що таким чином можна вводити до складу лігатури компоненти з високою спорідненістю до вуглецю, не побоюючись підвищення вмісту вуглецю в цільовому продукті. Запропоновано технологічну схему отримання багатокомпонентної лігатури із заданим вмістом вуглецю. Виконано розрахунки рівноважного складу газової фази відновлення оксидів карбідом хрому самостійно або у потоці водоводу.

У загальних висновках викладено найбільш важливі наукові та практичні результати, що були отримані здобувачем в процесі теоретичних та експериментальних досліджень і які сприяли розв'язанню сформульованої науково-прикладної проблеми.

Список джерел, які були використані в аналітичному огляді (він наведений у кінці кожного розділу окремо), достатньо повно охоплює зазначену галузь знань та відображає основні напрями розвитку досліджень, винаходів та технології твердофазного відновлення оксидів, газифікації вуглецевих матеріалів та конверсії метану.

Структура та зміст дисертаційної роботи та автореферату співпадають. Матеріали дисертації викладені послідовно, є внутрішня логіка у подачі теоретичних та експериментальних даних, а їх оформлення відповідае вимогам щодо докторських дисертацій; окремі зауваження щодо оформлення роботи наведено нижче.

Опонент навіть вважає за необхідне особливо підкреслити високу якість та чіткість рисунків, на яких розміщено мікроструктуру зразків матеріалів, котра вивчалась методом РСМА, з чіткою фіксацією окремих мінеральних компонентів та фаз.

4. Оцінка обгрунтованості та достовірності наукових положень,

висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації:

Основними науковими положеннями дисертаційної роботи, що винесена на розгляд опоненту, є наступні:

- при вивченні процесів газифікації вуглецю здобувачем вперше показано, що швидкість його парової газифікації суттєво перевищує аналогійний показник вуглекислотної, системи С-О-Н. Наскільки відомо опоненту, раніше такі відомості не приводились, а встановлений факт пояснює інтенсифікацію газифікації вуглецю при застосуванні суміші окислювальних газів;

- теоретичним аналізом газифікації вуглецю комплексним окислювачем ($H_2O+CO_2+O_2$) доведено, що у досліджуваному температурному інтервалі комплекс має термодинамічні переваги перед окремими окислювачами. Це приводить до утворення оксиду хрому Cr_2O_3 в процесі твердофазного відновлення хрому та заліза та виключає появу металевого хрому через проміжне з'єднання – оксикарбід хрому;

- подальший розвиток отримали теоретичні уявлення щодо механізму газифікації різних видів вуглецевих відновників та встановлено вплив різних каталітичних добавок на швидкісні показники за рахунок утворення залізо-кисневих комплексів з різною концентрацією на поверхні $C_{тв.}$ і FeO.

- вперше отримані теоретичні дані щодо рівноважного складу газової фази процесу конверсії метану комплексним окислювачем та впливу поверхні свіжовідновленого заліза для визначення окисно-відновного та вуглецевого потенціалів. Показано що застосування кисню у складі суміші, яка конвертується, прискорює процес конверсії та дозволяє оптимізувати теплові втрати, пов'язані з паровою та вуглекислотною конверсією, і забезпечує тепловий режим процесу конверсії та відновлення в цілому;

- вперше для твердофазного вуглецевотермічного відновлення хрому у простих та складних системах визначені термодинамічні температури початку відновлення Cr_2O_3 вуглецем і карбідами хрому та побудовано діаграму рівноваги системи Cr – O – C. Теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена дволанкова фізико-хімічна модель механізму твердофазного відновлення оксиду хрому, що ґрунтується на збільшеній швидкості міжчасткового газообміну вищій за швидкість газифікації; збільшенні акцепторної адсорбції CO_2 та руйнуванню вуглець-кисневих комплексів за рахунок парів хрому;

- експериментально підтверджено, що кінетичні закономірності вуглецевотермічного відновлення хрому в простих та складних системах визначаються часткою та видом вуглецю в шихті, температурою та хіміко-каталітичним впливом на систему, що реагує, а введення в шихту $Fe_{мет}$ приводить до прискорення і збільшує глибину розвитку процесу, що обумовлено утворенням у системі твердого розчину Fe – Cr – C. Співвідношення C/O для різних видів вуглецевих відновників визначає розподіл вуглецю шихти на процес відновлення та карбідоутворення;

- теоретично оцінено та вперше показано, що застосування електромагнітного поля різної частоти підвищує швидкість твердофазного

відновлення оксидів заліза та хрому за рахунок явлення магнітострикція при кристалохімічних перетворюваннях;

- вперше показане, що у випадку комплексного відновлення хрому в простих та складних системах температура початку реакції залежить від співвідношення суми вуглецевовмісних газів до суми водневовмісних газів та побудована температурна залежність рівноважного складу газової фази. Встановлені температурні параметри комплексного відновлення Cr_2O_3 і $Fe(CrO_2)_2$ спільно метаном та вуглецем у різних відношеннях, розраховано рівноважний склад газової фази;

- запропоновано новий підхід до вирішення задачі визначення величин вхідного та вихідного газових потоків при комплексному відновленні рудо-вуглецевих окатишів, які формують зони вуглецевотермічного та комплексного відновлення всередині окатишу. Зональні положення залежать від швидкості газифікації вуглецю, розміру окатишів, глибини проникнення водню та температури. Розрахунковим шляхом встановлено параметри, котрі визначають межу переходу комплексного відновлення у вуглецевотермічне відновлення в обсязі окатиша. Для забезпечення комплексного твердофазного відновлення по всьому об'єму окатиша необхідно зниження частки вуглецю, що газифікується, і зменшення розміру окатиша;

- дістало подальший розвиток уявлення щодо механізму хіміко-каталітичного впливу різних добавок на процеси комплексного відновлення хрому. Вперше теоретично обґрунтуванно та експериментально підтверджено участь карбідної фази у процесах твердофазного відновлення хрому та побудовано діаграму рівноваги для визначення умов стійкого існування різних фаз. Виявлено наявність метастабільного карбіду $Cr_{23}C_6$. Підтверджено термодинамічним аналізом та кінетичними дослідженнями участь карбідів хрому в комплексному відновленні оксидів та феритів NiO, FeO, MoO_2, $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ і $CoFe_2O_4$, що має практичне значення для одержання лігатур;

- вперше теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість окислювального зневуглецювання залізо-хромистої губчастої лігатури сумішшю H_2+H_2O. Вперше також отримано аналітичне рівняння для визначення кінцевого вмісту вуглецю Fe-Cr губчастої лігатури в залежності від часу відновлення, температури, частки водню в газовій фазі, а також відношення C/O, Cr/Fe, Fe/Ni.

Вирішення поставлених в роботі завдавань автор проводив з використанням сучасних методик теоретичних та експериментальних досліджень, обладнання та пристроїв. При цьому теоретичні положення отримали експериментальне підтвердження, а дані експериментів в свою чергу знайшли теоретичне обгрунтування.

Як приклад, зазначу, що термодинамічне моделювання відновлення хрому газовими сумішами (розд.4.5) добре підсилюється експериментальним вивченням фазових та структурних перетворень у процесі комплексного відновлення

хромової руди (розд.4.6) та системним вивченням кінетики цього процесу (розд.4.7).

Можна зазначити, що **достовірність результатів**_дисертаційно'і роботи базується на:

- ретельному аналізі значної кількості літературних джерел за темою дисертаційного дослідження;
- обґрунтованості висновків, що базуються на фундаментальних положеннях фізичної хімії, теорії металургійних процесів і відновлювальних процесів;
- обґрунтованості вибору методів та методик досліджень; використанні у дослідженнях сучасного метрологічно-повіреного обладнання та апаратури, статистичною обробкою експериментальних даних;
- системністю підходів пошукача під час виконання теоретичних та експериментальних досліджень;
- логікою та аналізом отриманих результатів досліджень та встановлених фактів, відсутністю протиріч щодо сутності фізичних, фізико-хімічних та інших явищ, які досліджено в роботі.

У сукупності це дозволяє опонентові зробити висновок, що **всі наукові положення, висновки, отримані результати досліджень та практичні рекомендації дисертаційної роботи є цілком обґрунтованими, адекватними та достовірними**.

Опонент вважає за необхідне окреме відзначити добре володіння дисертантом **математичним апаратом**, що дало змогу описати механізм та кінетику високотемпературних перетворень зручними для розуміння математичними формулами, використати метод математичного планування експерименту для оптимізації досліджених процесів і технологій, побудувати математичні моделі, які добре узгоджуються з експериментальними даними та теоретичними розрахунками.

5. Практичне значення результатів роботи:

Виконані у роботі фізико-хімічні дослідження процесів твердофазного відновлення хромовмісної мінеральної природної та техногенної сировини стали основою для розробки теоретичного обґрунтування та технологічних аспектів отримання легуючих матеріалів з більш високими службовими властивостями.

Практичне значення має залучення на базі дисертації до технологічного процесу різних матеріалів техногенного походження, що спрямовано на розширення сировинної бази гірничо-металургійного комплексу України, раціональне використання енергетичних та сировинних ресурсів та отримання якісних лігатур для спеціальних марок сталі та для порошкової металургії.

Дисертантом запропоновано технологічне рішення одержання газової фази з високим відновним потенціалом (до 98% H_2+CO) для процесів твердофазного відновлення шихти, що складається із хромистого та магнетитового концентратів. Отримані практичні дані щодо інтенсифікації процесу газифікації з комплексним

окислювачем ($H_2O+CO_2+O_2$) шляхом хіміко-каталітичного пришвидчення високотемпературних взаємодій добавками $Fe_{мет.}$, а також Na_2CO_3.

У виробничій практиці може бути отримана реакційноздатна газова фаза із заданим відновлювальним та вуглецевим потенціалами на підставі експериментально встановлених у роботі умов конверсії метану на свіжовідновленому металі. Також мають практичне значення запропоновані пошукачем параметри вуглецевотермічного відновлення хромовмісних матеріалів - вид і маса вуглецю (карбіду), температура, каталітичні добавки, що забезпечують отримання губчастого продукту глибокої металізації заданого фазового та хімічного складу. Запропонована раціональна схема організації твердофазного відновлення заліза та хрому в умовах електромагнітного впливу на систему, визначено найбільш ефективні значення параметрів електромагнітного поля (напруженість та частота) на глибину та швидкість відновлення оксидів.

На думку опонента, на практиці може бути реалізовано розроблене у роботі технологічне рішення по лігатурі з хромом, що складається з двох етапів: отримання на першому етапі власне вуглецевої Fe-Cr лігатури та її використання на другому етапі в якості вуглецевого відновника для комплексного відновлення брикетованої хромовмісної шихти. При цьому встановлені найбільш значущі параметри виробництва брикетів: співвідношення компонентів шихти, їх фракційний склад, зусилля пресування на брикет-пресі та ін., що дозволило одержати металізовану лігатуру із заданими властивостями.

Отримані в ході досліджень теоретичні положення про фізико-хімічні особливості твердофазного відновлення хрому в простих і складних системах, газифікації вуглецевих матеріалів, зневуглецювання металізованого губчастого матеріалу впроваджені в лекційні курси, а також використовуються при виконанні випускних кваліфікаційних робіт магістрів спеціальності ОНП 136 Металургія.

6. Рекомендації щодо подальшого використання результатів роботи:

Результати досліджень можуть бути рекомендовані працівникам металургійних підприємств, де є необхідні умови для організації твердофазного відновлення, зокрема підприємства щодо прямого отримання заліза, порошкової металургії, а також феросплавних заводів, на виробничій базі яких можуть бути реалізовані результати роботи. Мова може йти про Броварський завод порошкової металургії; Запорізький титано-магнієвий комбінат, цех порошкових сталей електрометалургійного заводу «Дніпроспецсталь», експериментальний цех Нікопольського заводу феросплавів, де у свій час вели виплавку комплексних лігатур, тощо.

У використанні результатів роботи можуть бути зацікавлені науковці, а також викладачі коледжів та закладів вищої освіти – шляхом впровадження у навчальний процесі при викладанні відповідних розділів лекційних курсів з дисциплін, що пов'язані з теорією та технологією виробництва металів та сплавів інформації щодо теоретичних основ відновлювальних процесів, отримання газової фази із заданими властивостями способами газифікації та конверсії вуглецевих матеріалів.

7. Оцінка мови, стилю й оформлення дисертації :

Дисертація написана сучасною технічною мовою, використана пошукачем наукова термінологія є загальновизнаною. Стиль викладення результатів теоретичних і практичних досліджень, наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечує відносну легкість сприйняття викладеного матеріалу.

Дисертаційна робота добре оформлена та ілюстрована відповідно до діючих вимог МОН України, деякі зауваження у цьому аспекті наведено нижче.

8. Оцінка змісту дисертації та дотримання принципів академічної доброчесності:

Дисертаційна робота Гришина Олександра Михайловича написана автором самостійно і за своїм змістом повністю відповідає паспорту спеціальності 05.16.02 - Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів.

Дисертація Гришина О.М. не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належне посилання на відповідні джерела.

9. Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях:

Основні положения та результати досліджень дисертації викладено в 44 наукових публікаціях, в тому числі: 1 монографія; 10 публікацій, що входять до міжнародних науково-метричних баз; 4 статті у закордонних виданнях, 19 статей у спеціальних наукових фахових виданнях, рекомендованих МОН України; 10 робіт, опублікованих у збірниках наукових праць та матеріалах конференцій. Результати роботи пройшли апробацію на 24 міжнародних науково-технічних та науково-практичних конференціях, перелік яких наведено в дисертації.

Вказані публікації в у повному обсязі дають уяву щодо основного змісту дисертації, обє'му і характеру проведених теоретичних та експериментальних досліджень.

Зміст автореферату є ідентичним основним положенням дисертацій і достатньо повно відображає її основні наукові результати.

10. Загальні зауваження по роботі:

По дисертаційній роботі слід зробити наступні зауваження:

1. Пошукач ще з своїх аспірантських часів є добре відомим в колі фахівців талановитим експериментатором; також в науковій літературі досить детально описано використане ним дослідницьке обладнання кафедри теорії металургійних процесів – у тому числі розроблене за його безпосередньої участі. Проте, на

думку опонента, все ж таки було б доцільно в дисертаційній роботі навести схеми експериментальних установок для вивчення кінетики високотемпературних взаємодій, які були використані у дослідженнях, а це не зроблено. Досить конспективно, на нашу думку, викладені дані щодо **використаних методик** проведення досліджень, характеристик зразків сировини тощо.

2. Перший (аналітичний) розділ роботи дещо перевантажений даними, які безпосередньо потім не використані автором; наприклад, це стосується технологій збагачення хромітових руд. У той же час окремих даних так би мовити «не вистачає». Так, у табл.1.8 на стор.58 наведені дані щодо обсягів світового виробництва ферохрому **лише до 2006 року**; частково це виправлено на рис. 1.3 на наступній сторінці – наведено дані по світових провідних виробниках ферохрому **до 2012 року**, але й ці дані вже неактуальні. Добре відомо, що саме у період з 2012 по 2022 роки обсяги виробництва сталі збільшено майже в 1,4 рази, відповідно збільшено виробництво феросплавів, у тому числі сплавів хрому. Ці доступні дані можна знайти у збірниках наукових праць світових феросплавних конгресів INFACON, які відбуваються кожні 2-3 роки.

3. В роботі наведено характеристики групи родовищ хромової сировини у Середньому Побужжі – **Липовенківського та Капітанівського** рудопроявів; проте поза увагою дисертанта залишилося **Пушківське родовище**, яке згідно з технічним проектом по гірничо-технічним та гідро-геологічним умовам передбачається розробляти разом з Східно-Липовенківським; продуктивність комплексу передбачається довести до 25 тис. тон хромітового концентрату на рік.

4. Значна частина дисертаційної роботи присвячена вивченню механізму карбідоутворення – мається на увазі як «прості» карбіди хрому, так й складні комплексні, у тому числі оксикарбіди. При цьому, як зазначено вище, **отримані нові цікаві дані**, що детально описують усі ланки складного процесу.

Зрозуміло, що навіть з урахуванням цих новітніх даних, зробити розрахунок складу таких карбідів дуже складно. У опонента є питання - **як враховувалося формування та участь таких карбідів у процесі твердофазного відновлення**?

5. На стор.164 дисертант аналізує певні протиріччя у **кінетиці процесів вуглекислотної та парової газифікації вуглецевих матеріалів**, невідповідність встановлених кінетичних та термодинамічних передумов процесу. Хоча ним цей процес вивчено детально, він не висловлює **власну думку** щодо усунення цих протиріч.

І далі - взагалі, на думку опонента, навіть при всій складності проблеми, все ж існувала можливість для дисертанта висловити свою **власну думку** також з такого провідного питання – у карбідоутворенні працює у більшій мірі механізм утворення **твердих розчинів** чи **фаз впровадження**?

На жаль, чіткої відповіді в роботі на це питання не дано; хотілось би **почути думку дисертанта з цього питання під час захисту**; це може стати поводом для наукової дискусії.

6. На думку опонента, суттєва методологічна помилка дисертанта – ненадання у роботі інформації щодо повного **хімічного складу** вивчених зразків вихідної сировини, проміжних та кінцевих продуктів. Так, на стор.280 наведено отримані рентгеноструктурним методом дані про **мінеральний склад** (рис.3.18) зразка хромової руди, але відсутні дані про **хімічний склад** цього зразка. Ця помилка має місце і далі, навіть при наявності чудово зроблених знімків спектрограм (рис.3.19-3.24), що дещо обідняє висновки по роботі.

У табл.2.33 (стор.224) наведено склад продуктів конверсії зерен окатишів - але лише продуктів **газової фази, а не твердих продуктів** реакції, хоча висновок щодо інтенсифікації цього процесу зроблено з урахуванням змін саме у твердій фазі – за рахунок коагуляції дрібних пор і рекристалізації заліза. Чи досліджено це експериментально?

7. Недостатньо уваги надано вимогам до якості сировини та отриманих з неї лігатур. З практики виплавки феросплавів з хромом добре відомо про провідну роль при оцінці якості хромових руд не лише модуля Fe/Cr, про який вірно згадує дисертант, а й модуля MgO/Al_2O_3, який «несе відповідальність» за структурно-чуткі властивості сировини, у тому числі показники її плавкості. Останнє важливо з позицій розробки твердофазних відновлювальних технологій, але в роботі це питання, на жаль, не розглядалося.

Це ж стосується питання поведінки при твердофазному відновленні шкідливих для металургійної практики домішок S і P, які перейдуть разом з хромом та іншими елементами до складу лігатур, але це питання в роботі не вивчалось.

8. Безумовний інтерес мають викладені у розд.2.6 результати досліджень конверсії метану, як ланки процесів відновлення оксидів хрому, у тому числі запропоновані нові напрямки у технології отримання синтез-газу – прогресивного компонента для багатьох хімічних та металургійних технологій. Але ж сам автор самокритично визнає, що наведена ним схема є **гіпотетичною** (стор.197) та потребує додаткових досліджень.

Це ж стосується процесів конверсії газу на поверхні **відновленого заліза** (розд.2.7); треба уточнити - це **теоретичний аналіз чи є експериментальні докази** ефективності зазначених конверсійних реакцій? Чи не призведе це до окислення заліза, каталітичні здібності якого проявляються лише у свіже відновленому матеріалі.

9. У тексті роботи немає чітких технологічних обґрунтувань та показників ефективності використання губчастих матеріалів у сталеплавильному виробництві. Лише у додатку 3 до дисертації наведено акт промислового

випробування технології отримання залізо-хромістих брикетів та їх використання для легування чавуну, але цей акт містить досить обмежений масив даних.

10. Ще раз підкреслюю, що наукова новизна основних виводів дисертаційної роботи не викликає сумніву, але ж поруч з дійсно новими, є деякі висновки близькі до відомої банальної істини про впадіння Волги у Каспійське море. Наприклад, хіба треба було займатись «моделюванням», щоби підтвердити на стор.160 висновок *(цитую)* – «при температурі вище 1073 К у газовій фазі підвищується вміст CO, H_2O та знижується вміст CO_2 та H_2 - ? І ще – хіба потребує підтвердження висновок щодо низької реакційної здатності графіту і високої реакційності інших вуглецевих матеріалів (стор.170) - ?

11. Дисертація в цілому добре викладена, проте дивують деякі незрозумілі окремі повтори за текстом, інколи – дослівні. Наприклад, дисертант двічі викладає відомий дволанковий «принцип Байкова» щодо послідовності відновлення оксидів різного ступеня окислення - на стор.256 безпосередньо для оксиду хрому, на стор.330 – у загальному вигляді. Ще є згадка про цей механізм на стор.257, де робиться висновок, що проведені у роботі експерименти *(цитую)* «свідчать на користь розвитку процесу відповідно до дволанкової схеми А.А. Байкова»; це ще раз дослівно повторюється й на стор.267.

На стор.249/250 на початку и в кінці одного з речень двічі є словосполучення *(цитую)* – «ними було відхилено». Є окремі «русізми» - навіть у п.1. проміжного висновку на стор.236 частина фрази викладена двома мовами.

У опонента немає суттєвих зауважень щодо використаної у роботі наукової та технічної термінології. Але одночасно для одного ж того класу матеріалів вживаються різні терміни: загальноприйнятий термін ***окатиші***, а поруч з ним ***окатки*** (стор.107) та ***котуни*** (стор.114, 118); можливо це пов’язано з недоліками перекладів термінів у різних літературних джерелах.

Зазначимо, що ці і подібні помилки мають технічний характер.

12. Завершуючи викладення зауважень, опонент вважає за необхідне висловити загальне враження щодо дисертаційної роботи, яка є предметом розгляду. Матеріал, приведений в основних розділах дисертаційної роботи містить значну кількість інформації з літературних джерел (списки використаних джерел розміщено після кожного розділу), що дещо ускладнює сприйняття результатів досліджень, виконаних безпосередньо здобувачем.

Відомо, що інколи будь-які недоліки є зворотною стороною відповідного позитиву. У цьому сенсі різноплановість проведених досліджень від вивчення вихідної хромової сировини до отримання кінцевих легуючих матеріалів з хромом, кількість проведених теоретичних та експериментальних досліджень, не дозволили автору сконцентруватися на найбільш принципових питаннях і довести їх до глибоких теоретичних висновків. Зрозуміла також позиція автора здійснити так би мовити «широким фронтом» дослідження технологічних рішень, які

відновлення оксидів, карбідів, оксикарбідів тощо; в цьому випадку **широта** пошуку теж має доцільність, але ж не за рахунок **глибини** висновків.

Наведені зауваження не знижують загальної оцінки дисертаційної роботи, яка виконана на достатньо високому науковому рівні, а їх кількість пов'язана саме з багатоплановістю проведених дисертантом досліджень та об'ємом дисертації.

11. Загальний висновок:

Дисертаційна робота Гришина Олександра Михайловича «Наукове обґрунтування та технологічні засади одержання залізо-хромістих губчастих лігатур для виробництва спеціальних марок сталі та порошкових матеріалів» є самостійною завершеною роботою на актуальну тему, що має теоретичне і прикладне значення.

Отримані здобувачем результати у сукупності вирішують значну науково-технічну проблему, котра полягає в розробці фізико-хімічних основ процесів твердофазного відновлення хрому з метою отримання губчастих Fe-Cr лігатур для легування сталей.

Відмічені опонентом вище певні недоліки роботи не мають вирішального значення щодо формулювання принципових положень дисертації, її наукової новизни та практичної значимості, та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи у цілому.

Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає всім вимогам пунктів 7 та 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого Постановою КМУ № 1197 від 17.11.2021 року, а її автор **Гришин Олександр Михайлович заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.02 - Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів.**

Офіційний опонент –

Генеральний директор Центру управління проектами в галузі підготовки та переробки металургійної сировини ЦУП «Трансрудмет», Заслужений діяч науки і техніки України, Лауреат Державних премій України, доктор технічних наук, професор

Сергій ГРИЩЕНКО

«09» червня 2024 року

14