

## **ВІДГУК**

офіційного опонента на дисертаційну роботу Хохлова Максима Андрійовича «Антикорозійні та декоративні склоемалі для сталевих виробів зі зниженою температурою випалу», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

### **Актуальність теми дисертації.**

Необхідність суттєвого підвищення конкурентоспроможності вітчизняної емальованої сталевої продукції широкого призначення, зокрема господарчого посуду, з високим рівнем службових та естетико-декоративних показників, обумовлює важливість розробки складів легкоплавких склоемалей для одержання покріттів, що відповідають світовим стандартам.

Саме це, а також сучасні вимоги до екологічної безпеки на вказаних виробництвах та виключення або суттєве зниження забруднення навколошнього середовища шкідливими сполуками визначає актуальність даної роботи, яку присвячено розробці складів безфтористих та малофтористих склоемалей для одержання яскравозабарвлених та білих антикорозійних покріттів зі зниженою температурою випалу для сталевих виробів господарсько-побутового призначення.

Важливість даної роботи підтверджується також тим, що вона безпосередньо пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології кераміки та скла Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за державними бюджетними темами: «Наукові основи технології нових матеріалів та скло покріттів антикорозійного електротехнічного призначення» (Д.Р. № 0114U002486), «Удосконалення енергоощадних та ресурсозберігаючих технологій у виробництві скловиробів, склоемалей та керамічних матеріалів» (Д.Р. №0115U001766) та господарсько-побутовою темою «Розробка складу білої покривної емалі для сталевих емальованих виробів» (Д.Р. №0115U004393).

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.**

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Хохлова М.А., є достатньо високою й базується на аналізі літературних джерел за даною проблемою, гармонійній постановці мети й задач дослідження, використанні сучасних методів дослідження, зіставленні і критичному аналізі отриманих результатів у порівнянні з результатами інших дослідників, забезпечується застосуванням цілого ряду сучасних взаємодоповнюючих методів досліджень, відтворюваністю результатів, їх взаємоузгодженістю і відповідністю відомим даним. Теоретичні дослідження, спрямовані на прогнозування умов одержання яскравозабарвлених склопокріттів з використанням кадмійвмісних пігментів, а

також отримані експериментальні результати з встановлення фізико-хімічних властивостей дослідних склоемалей та оптико-колірних характеристик покриттів перевірені випробуваннями із вдалим використанням методів математичної статистики і моделювання. Висновки дисертації і рекомендації ґрунтуються на отриманих особисто здобувачем результатах і відбивають новизну і практичну значимість роботи та сформульованих в ній результатів дослідження.

### **Достовірність результатів досліджень.**

Достовірність результатів дисертаційних досліджень забезпечується коректністю постановок задач із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу, експериментально-статистичних методів планування експерименту і суті фізико-хімічних процесів, що відбуваються у склоемалевих покриттях. Наукові та практичні результати здобувача підтвердженні під час дослідно – промислових випробувань.

**Наукова новизна роботи** полягає у теоретичному обґрунтуванні та експериментальному доведенні можливості одержання безфтористих яскраво забарвлених та малофтормістих білих склоемалевих покриттів на основі стекол системи  $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  для захисту господарчо- побутових виробів з тонколистової маловуглецевої сталі. До основних наукових результатів дисертації слід віднести встановлення: закономірностей забарвлення скло- покриттів пігментом «Червоний кадмій» в різні колірні тони в залежності від ступеня окиснення його складових; механізму формування певних оптико- колірних показників безфтористих покриттів, обумовленого характером ліквакції внаслідок введення у склад вихідного скла модифікуючого малого додатку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; можливості одержання покриттів яскравого червоного кольору з високою чистотою і блиском за рахунок позитивного впливу сумісно уведених малих додатків  $\text{MnO}_2$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на фізичне і хімічне знебарвлення відповідних фріт та збільшення їх розтічності; особливостей регулювання складу і, відповідно, кристалізаційної здатності білих титанових емалей для одержання високоякісних покриттів зі зниженою температурою випалу.

### **Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.**

Теоретичні та експериментальні дослідження, виконані здобувачем, дають можливість одержання нових яскравозабарвлених та білих склопокриттів, що не містять або містять в незначній кількості шкідливий для довкілля та здоров'я людини фтор, для захисту сталевих виробів господарчо- побутового призначення. Завдяки цьому, а також зниженні температурі випалу розроблених покриттів, що підтверджено при дослідно-промисловому випробуванні в умовах ТОВ «Новомосковський посуд», іх подальше промислове впровадження призведе до підвищення ступеня енергозаощадності в емалевій галузі та конкурентоспроможності вітчизняних емальованих виробів згаданого призначення.

### **Оцінка змісту дисертаційної роботи:**

Дисертаційна робота Хохлова М.А. складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг роботи становить 168 сторінок друкованого тексту, які містять 32 таблиці, 54 рисунки, 152 найменування використаних джерел та 4 додатки на 54 сторінках.

**У вступі** обґрунтовано актуальність даної роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, представлено загальну характеристику роботи, зокрема наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів.

**В першому розділі** за результатами аналізу науково-технічної та патентної літератури з питань складів та властивостей білих і яскравозабарвлених склоемалевих покріттів для захисту сталевих виробів, їх глушіння і забарвлення та впливу модифікуючих додатків на процеси кристалізації скла обґрунтовано: вибір системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  як базової для синтезу безфтористих і малофтористих вказаних покріттів зі зниженою температурою випалу, використання керамічних пігментів та конкретизовано завдання для досягнення мети роботи. На наш погляд, однак, в аналітичному огляді слід було приділити більше уваги особливостям використання кадмієвих пігментів, які передбачалось застосувати у роботі, замість опису загальновідомих положень щодо особливостей обраної базової системи, та скоротити кількість завдань.

**Другий розділ** містить характеристики застосованих сировинних матеріалів, умови приготування експериментальних емалевих стекол, сучасні методи досліджень фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей фріт та покріттів, зокрема їх оптико-колірних показників. Застосування дослідницьких засобів, включаючи й математичні методи, є цілком достатнім для досягнення мети дисертаційної роботи.

**В третьому розділі** відображені результати досліджень, спрямованих на розробку легкоплавких покривних безфтористих яскравозабарвлених заглушених емалей жовтого та червоного кольорів з використанням кадмійвмісних керамічних пігментів.

Встановлені залежності оптико-колірних властивостей відповідних покріттів від співвідношення компонентів базової натрійборосилікатної системи, а також від ступеня окиснення сульфіду та селеніду кадмію. Виконані детальні дослідження дозволили створити емалі та покріття на їх основі із заданими властивостями. До важливих особливостей цієї частини роботи слід віднести плідне введення у незначній кількості до складу експериментальних фріт модифікуючих добавок оксидів заліза та марганцю.

**Четвертий розділ** містить дані щодо одержання малофтористих білих титанових емалевих покріттів із зниженою температурою випалу. Головним досягненням автора є встановлення можливості забезпечення необхідних показників емалей та покріттів на їх основі шляхом забезпечення фактично полілужного ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ ) і полікатіонного ( $\text{MgO}-\text{BaO}$ ) ефектів та комбінованого введення  $\text{Li}_2\text{O}$  і  $\text{BaO}$  і окремо –  $\text{K}_2\text{O}$ . В цій частині роботи також вивчено проявлення ефекту малих додатків, зокрема  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MoO}_3$ , та їх

вплив на властивості титанових емалей, кращі з яких за оптико-колірними показниками були перевірені як в лабораторних, так і виробничих умовах.

Результати останніх на ТОВ «Новомосковський посуд», що наведені у п'ятому розділі, в основному підтверджують надбання дисертанта.

**Список використаних джерел** досить повний і охоплює сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації з 152 найменувань.

Зміст автoreферату повністю відповідає основному змісту дисертації.

**По дисертаційній роботі слід зробити наступні зауваження:**

1. У аналітичному огляді вказано, що температура випалу емалевих покриттів на сучасних підприємствах дорівнює 840-850 °C (с.5). При цьому слід було конкретизувати тип виробів, що емалюють, так як в теперішній час випал емалевих покриттів на деталях сталевих побутових плит здійснюють при 780–820 °C, те ж - на сталевому господарчому посуді, особливо за кордоном, та ін.

2. Ствердження, що для отримання яскравозабарвлених склопокриттів доцільніше використовувати керамічні пігменти (с.34), є занадто категоричним: наприклад, яскравозабарвлені ювелірні емалі одержують з використанням іонних або молекулярних барвників, а не згаданих пігментів.

3. Більшість посилань щодо складів та властивостей відомих склоемалей стосується їх відображень у дійсно важливих документах на винахід, опублікованих, однак, переважно до 1990 року. і

4. На наш погляд, слід було скоротити кількість поставлених в роботі задач та сформулювати їх чіткіше.

5. Вимоги до значень властивостей емалей та покриттів, які планувалося розробити, логічніше було вказати на початку розділу 3, а не наводити їх в наступних розділах та підрозділах. Те ж стосується й робочої гіпотези, яку слід було сформулювати для всієї роботи й навести в її початковій частині.

5. Вірогідність перебування бору у потрійній координації у дослідних стеклах (с.49) необхідно було підтвердити ІЧ-спектроскопією.

6. Не можна погодитись із ствердженням дисертанта, що на колірний тон і чистоту кольору емалевих покриттів впливає *термостійкість* (?) пігменту (с.128 дисертації та с.17 автoreферату), а також з тим, що хімічний склад дослідних емалей наведено в роботі у молярних відсотках (с.42, 53, табл.3.1 і далі), тоді як виробничих емалей – у масових (с.43, табл.3.2). Це ускладнює їх порівняння.

7. Вибір кількості 0,4 мол.% MnO<sub>2</sub> та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для введення у фрити як малих додатків недостатньо мотивований.

8. Аномальний інтервал, або інтервал склування (в роботі T<sub>g</sub> – T<sub>f</sub>) не є температурним інтервалом *створення* полілужного ефекту, згідно з автором (с.120). Відомо, що цей виключно важливий ефект закладається

співвідношенням лужних оксидів у складі скла, найбільше проявляється при нормальній температурі та поступово слабшає при її підвищенні.

9. В роботі зустрічаються невдалі вислови та помилки. Так, компоненти хромофори вводять не під час варіння емалей, як стверджує автор (с.13), а під час приготування шихти. Далеко не всі емальовані вироби відносяться до побутових товарів - с.13. На с.14 вказано: «...білі титанові емалі з *вмістом кварцового піску...*» замість: «...*шихти білих титанових емалей з вмістом кварцового піску ...*». Дані про роль оксидів заліза при отриманні яскравозабарвлених емалей не *вітсутні в літературі* – с.59, а не знайдені автором.. Замість «ступеню» треба писати «ступеня» - с. 98,115.

10. На наш погляд, не є коректними аналогії результатів щодо температури випалу покриттів у лабораторних та промислових умовах, а також відповідні пояснення дисертанта, які повинні бути більш аргументованими.

Вказані недоліки та зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку даної дисертаційної роботи.

## ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Хохлова Максима Андрійовича «Антикорозійні та декоративні склоемалі для сталевих виробів зі зниженою температурою випалу» за своїм змістом відповідає паспорту спеціальності 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. Вона є завершеною науково-дослідною роботою, що розв’язує важливу науково-практичну задачу в технології емалювання металів, суть якої полягає в отриманні безфтористих яскравозабарвлених та малофтористих білих склоемалевих покриттів зі зниженою температурою випалу для захисту сталевих виробів господарчо-побутового призначення. За актуальністю, об’ємом та достовірністю результатів досліджень, науковою новизною, методичним рівнем та практичною цінністю дисертаційна робота Хохлова Максима Андрійовича відповідає вимогам пп. 9,11,12 «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 здобувач заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Офіційний опонент,  
доктор технічних наук,  
професор кафедри технології  
кераміки, вогнетривів, скла та емалей  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»,  
професор

Генерал-лейтенант  
Браніков А.І.  
ЗАЙЦЕВ Ю.І.

Ляшко



Відмінний науковий рівень до спеціалізації  
20.07.2016 р. 25.03.2016 р.  
5  
Факультет  
спеціальність  
Магарзенко Н.Р.