

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**ХОХЛОВА МАКСИМА АНДРІЙОВИЧА**

«Антикорозійні та декоративні склоемалі для сталевих виробів зі зниженою температурою випалу»,  
подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук  
за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

### **Актуальність теми дисертації.**

В емалювальній галузі промисловості одним з найбільш енерговитратних, окрім варки емалей, є етап випалу емалевих покриттів. На сучасних вітчизняних підприємствах температура випалу емальованих виробів становить 840-850°С. Зниження її на 30-50°С сприятиме вирішенню проблеми енергозбереження.

На підприємствах України, близького зарубіжжя та Європи застосовують в основному емалі, що містять фтористі сполуки, які є шкідливими для здоров'я людей та навколишнього середовища. Запропонований в роботі перехід на безфтористі емалі сприятиме вирішенню проблеми охорони навколишнього середовища.

У зв'язку із зазначенним, тема дисертаційної роботи є актуальною, оскільки спрямована на одержання декоративних склоемалевих покриттів зі зниженою температурою випалу, які забезпечать високий антикорозійний захист сталевих виробів та будуть екологічно безпечними.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконувалась у відповідності до планів виконання науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології кераміки та скла Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України, за державними бюджетними темами: №03142190/03 «Наукові основи технології нових скломатеріалів та склопокриттів антикорозійного та електротехнічного призначення» (Д.Р. №0114U002486), №03/150499 «Удосконалення енергоощадних та ресурсозберігаючих технологій у виробництві скловиробів, склоемалей та керамічних матеріалів» (Д.Р. №0115U001766) та господарською темою №02/15-03/150924 «Розробка складу білої покривної емалі для сталевих емальованих виробів» (Д.Р. №0115U004393).

### **Оцінка змісту дисертації.**

Основна частина дисертації викладена на 168 сторінках основного тексту і складається із вступу, п'яти розділів та загальних висновків. Повний обсяг дисертації становить 146 сторінок, включає 32 таблиць на 32 сторінках, 54 рисунків, список використаних джерел із 152 найменувань на 16 сторінках та 4 додатки (А, Б, В, Г) на 22 сторінках. Додаток А налічує 5 таблиць, де приведена рецептура шихт, емалей і їх фізико-хімічні характеристики. В додатках Б і В наведені акти виробничих випробувань відповідно без фтористих забарвлених і мало фтористих білих емалей на підприємстві ТОВ «Новомосковський посуд». У додатку Д наведена ДОВІДКА про впровадження даної дисертаційної роботи в

практику навчального процесу ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Матеріал дисертаційної роботи викладено у логічній послідовності.

**У вступі** дисертаційної роботи автор дав обґрунтування актуальності і наукової новизни дисертаційної роботи, сформулював цілі та задачі дослідження, окреслив свій особистий внесок та відмітив практичну значимість роботи, навів відомості щодо апробації роботи та кількості публікацій, в яких висвітлено основні результати дисертації.

**У першому розділі** автор робить бібліографічний пошук щодо патентної та технічної літератури, в якій висвітлюються питання виготовлення та використання безфтористих і фтористих, кольорових та білих покривних емалей для сталевих виробів господарчо-побутового призначення.

Автор визначає діапазон варіації хімічних складів більшості емалей в натрійборо силікатній системі. Констатується, що існує можливість виходу за межі цього діапазону. Саме цим і може досягатися певна легкоплавкість емалей при відсутності фтору. А це і є актуальним з точки зору використання цих емалей для покриттів, що контактиують з харчовими продуктами та повинні відповісти вимогам стандартів з хімічної стійкості,

Автор робить екскурс в термінологію, що використовується в емалювальній галузі промисловості: темнозабарвлений, світлозабарвлений (пастельні тони) та яскраво-забарвлений. Хоча ці терміни досить суб'єктивні, засновані на візуальному сприйнятті емальованих поверхонь, але їх заперечувати неможливо, вони доцільні, оскільки емалі для побутових виробів несуть художньо-декоративну, оздоблювальну функцію.

Але автор робить і паралель між цими суб'єктивними характеристиками і трьома об'єктивними, такими, що можуть бути вимірювані експериментально і придатні для математичного опису і моделювання, а саме: спектральний колірний тон, чистота кольору, світлота кольорових поверхонь.

Це дає можливість оперувати такими поняттями, як координати кольорності, використовувати діаграму МКО, констатувати явища адитивного складання кольорів, ступеня розбавлення, поняття ахроматичної точки тощо.

Важливими для подальших досліджень є можливість набуття достатньої початкової близні глушених емалей за рахунок діоксиду титану. Це потрібно в першу чергу для власне білих емалей, а також і кольорових, оскільки первісна близні обумовлює і більшу подальшу чистоту кольору. Важливим є висновок про можливе існування діоксиду титану у двох модифікаціях: рутил і анатаз. Якщо перший може надати жовтуватий відтінок, що не є бажаним, то другий - більш блакитний відтінок. Адитивне складання відтінків придасть близні, тобто координата кольору зміститься до ахроматичної точки. Виявляється, що це можливо досягти варіюванням основних та допоміжних компонентів в складі емалей та пониженням температури випалу емалевих покриттів. Також велике значення має динаміка зміни в'язкості емалевого розплаву під час випалу.

Автор робить висновок про можливість використання впливу малих додатків певних компонентів на процес кристалізації скла, що є сильним засобом впливу на фазовий склад, структуру та властивості емалевих покріттів, одним зі способів управління процесом кристалізації скла і доцільність наукового пошуку в цьому напрямку.

У підсумку автор робить висновки з літературного огляду, формулює напрямок подальших досліджень і задачі, які потрібно висвітлити.

У **другому розділі** наведена характеристика сировинних матеріалів, що застосовувались, умови варіння і виробки скла, методи дослідження фізико-хімічних властивостей і структури емалей, технологічні особливості приготування емалевих шлікерів і дослідних зразків.

Треба зазначити що використовуються найсучасніші методи експериментальних досліджень. Серед них варто назвати наступні.

Електронномікроскопічні дослідження - растроный електронний мікроскоп РЭМ-106І.

Мікрознімки поверхні - стереоскопічний мікроскоп МБС-10.

Комплексний термічний аналіз - дериватограф "Q-1500D".

Рентгенофазовий аналіз - дифрактометр ДРОН-3.

Спектроколориметрія - компаратор кольору КЦ-3 з використанням графіка МКО і близкомір ФБ-2.

У роботі використовувались симплекс-решітчастий, симплекс-центроїдний та лінійний методи планування експерименту.

У **третьому розділі** на основі проведеного аналізу патентної та технічної літератури був вибраний найбільш ймовірний середньостатистичний склад вихідної безфтористої склооснови для яскравозабарвлених емалевих покріттів, в якому сума основних компонентів  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  складає 83 мол.%. Методом математичного планування експериментів в вихідній склооснові змінювався вміст основних компонентів. Він варіювався з кроком 2 мол.% в межах (мол.%):  $\text{Na}_2\text{O}$  – 16-24;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 11-19;  $\text{SiO}_2$  – 48-56. Вміст решти компонентів:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – залишався на постійному рівні – 17 мол.%. Для порівняння якості та оптико-колірних характеристик покріттів паралельно проводили дослідження також із виробничими фритами ЕСП-210 та 210н, на основі яких отримують яскравозабарвлені покріття в виробничих умовах.

Виявлено область з найкращими оптико-колірними характеристиками як жовтого так і червоного кольору.

Але виявилося, що водостійкість цих емалей відповідала 3-му гідролітичному класу, що для виробів господарчо- побутового призначення є небажаним.

Констатується факт, що із збільшенням вмісту  $\text{SiO}_2$  хімічна стійкість може бути покращена до 1-го гідролітичного класу. Але якість червоних покріттів на їх основі псується (бордово-вишневе забарвлення).

Робиться слухна гіпотеза, що зміна забарвлення червоного пігменту при випалюванні емалевих покріттів пов'язана з різною окиснюваністю сульфіду і

селеніду кадмію, що входять до складу твердих розчинів CdS·nCdSe. Це підтверджується термодинамічними розрахунками - при нагріванні на повітрі CdS·nCdSe в першу чергу буде окиснюватися CdS. Це підтверджується і термодериватографічним аналізом. Приріст ваги супроводжується зв'язуванням кисню і переходом сульфідів і селенидів у сульфати і сelenати.

Робиться також висновок про те, що погіршення кольору притаманне саме пігментам, що містять CdS і CdSe. В такому пігменті передчасне зникнення CdS обумовить зникнення жовтої складової кольору і появу більш інтенсивного червоного забарвлення (до бордового).

Констатується, що в безфтористих емалях повне розплавлення фріти під час випалу покриттів відбувається при більш високих температурах.

Для підвищення легкоплавкості емалей були використані оксиди заліза та марганцю, які раніше не вводились в склади склооснов для пігментного методу забарвлення.

Надалі був проведений порівняльний аналіз властивостей безфтористих стекол і покриттів, в яких змінюється вміст компонентів базової натрієвоборосилікатної системи за рахунок незначній кількості  $Fe_2O_3$ , введених за рахунок  $SiO_2$ .

Порівняльний аналіз показав несуттєву зміну ТКЛР, показника водостійкості, температуру початку розм'якшення та розтічність дослідних стекол.

Але щодо оптико-колірних характеристик, то тут відбулися суттєві якісні зміни. В 1,5-2 рази збільшився коефіцієнт дифузного відбиття покриттів.

Ця якісна зміна світлоти як жовтих так і червоних покриттів в указаній області складів пояснюється збільшенням показника КДВ склооснов без пігментів.

Для пояснення виявлених фактів досліджували зміну мікроструктури скла при введені в його склад оксиду заліза. Результати показали наявність в первинному склі ліквацийної структури крапельного вигляду. Введення додатку оксиду заліза призвело до укрупнення, злиття крапель. Такі зміни у мікроструктурі стекол проявляються в стрімкому рості інтенсивності глушіння покриттів (збільшення коефіцієнту дифузного відбиття) оскільки їх випал є фактично додатковою термообробкою ліквуючих стекол.

Дифрактограми покриттів показали, що вихідне скло характеризується аморфним гало), а емаль, яка містить  $Fe_2O_3$ , має на дифрактограмі досить виражені піки

Таким чином, введення в склади емалей модифікуючого додатку  $Fe_2O_3$  у кількості 0,4 мол.% замість  $SiO_2$ , дозволило отримати в лабораторних умовах червоні та жовті покриття із стабільними колірними характеристиками, для яких раціональною температурою випалу є  $820^{\circ}C$ , однак при випалі в виробничих конвеєрних печах дослідні червоні покриття набули бардового кольору.

Тому запропоновано подальше вдосконалення безфтористої емалі проводити в двох напрямках: варіюванням співвідношення решти компонентів ( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $CaO$ ) дослідних емалей та введенням до складу модифікуючого

додатку  $MnO_2$ , який, як і оксид заліза, зменшує в'язкість емалевого розплаву та сприяє збільшенню легкоплавкості емалей.

Для знаходження оптимального складу в виявленій області на основі отриманих математичних моделей «склад-властивості» було поєднано два відомих методи: найменших квадратів та лінійного програмування. При цьому задавали бажані значення комплексу властивостей (роздічність, водостійкість фріт, КДВ, КДзВ, колірний тон, світлота покриттів).

В результаті проведеного пошуку отримали склоемаль №32, яка характеризується хорошими показниками роздічності, водостійкості, КДВ, КДзВ, а також – колірним тоном ( $\lambda = 620$  нм). Ця розроблена безфториста емаль для яскравозабарвлених покриттів пройшла виробничі випробування на ТОВ «Новомосковський посуд» та рекомендована для впровадження в виробництво емалевого посуду.

**Четвертий розділ** присвячений отриманню білих титанових емалевих покриттів зі зниженою температурою випалу, покрашеною хімічною стійкістю, та заданими оптико-колірними показниками покриття, зокрема – білизною.

Автор наводить цікаві висновки щодо балансу двох колірних відтінків (блакитного та жовтого) для різних показників відбиття (дифузного та дзеркального) та для різних джерел світла. Робляться важливі висновки і рекомендації для отримання бажаного ароматизму.

Далі автор підходить саме до розробки складу легкоплавкої білої безфтористої титанової емалі. Замість фтору пропонується запроваджувати оксид фосфору, який також сприяє кристалізації титанових емалей.

Для підвищення легкоплавкості фріти без втрати її хімічної стійкості були аргументовано вибрані оксиди  $Li_2O$  і  $BaO$ . Доведено, що вони покращують технологічні характеристики емалі (водостійкість, роздічність). Запропонована відповідна рецептура.

Доведено, що відтінок білого кольору титанової емалі залежить від співвідношення анатазу і рутилу в покритті та розміру їх кристалів, які в свою чергу обумовлюються динамікою зміни в'язкості емалевого розплаву під час випалу. Робиться важливий висновок про вплив в'язкісних параметрів на процес переходу анатазу в рутил. Знайдений компонент, який позитивно впливає на цю характеристику, це є оксид калію.

Констатується позитивний вплив оксиду калію на оптичні характеристики дослідних емалевих покриттів - суттєве збільшення глушіння покриттів.

В розділі також вивчається вплив так званого «ефекту малих додатків», які ініціюють процес зародження центрів кристалізації. Такими можуть бути оксиди ( $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $MoO_3$ ), які вводились в невеликій кількості. Показано, що найбільш перспективним, як за візуальною оцінкою, так і за комплексом оптико-колірних показників емалей є додаток  $ZrO_2$ .

Методами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів зафіковані роздвоєні ендоефекти розм'якшення, що свідчить про присутність в структурі скла двох фаз, та максимальними значеннями температур екзоэффектів виділення зародків анатазу –  $600^\circ C$

Нарешті, з аналізу комплексних досліджень виявлено, що країми, з огляду на два основних показника – білизну та показник жовтизни, а також за візуальною оцінкою покриттів, являються склооснови «FERRO» і МФ-8 з підвищеним вмістом К<sub>2</sub>O. Ці емалі характеризуються найбільшою відносною інтенсивністю характеристичного піку анатазу, що свідчить про переважний вміст в випаленому покритті кристалічної фази анатазу.

Отже, за результатами проведених досліджень в лабораторних і виробничих умовах були розроблені нові безфтористі яскравозабарвлені та малофтористі білі титанові емалі зі зниженою температурою випалу. Емалеві покриття різної колірної гами можуть бути використані при емалюванні сталевого посуду, а також рекомендовані до випробувань в промислових умовах з низькотемпературним короткотривалим режимом випалу для великовагових виробів газової апаратури. Білі титанові емалі були сплавлені на ТОВ «Новомосковський посуд». Вони отримали позитивну оцінку та впроваджуються у виробництво. На одну з емалей подано заявку на патент.

Проведені дослідження мають велику цінність вже не стільки як утилітарно-прикладні, а такі, що вносять суттєвий внесок в теорію фізико-хімії скла, процесів кристалізації силікатних розплавів, теорію забарвлення. Вони визначаються суттєвою новизною і певною мірою доповнюють наші уявлення про склоподібний стан.

У **п'ятому розділі** наведені результати виробничих випробувань розроблених нових безфтористих яскравозабарвлених і малофтористих білих титанових емалей на ТОВ «Новомосковський посуд» (м. Новомосковськ).

### **Додатки.**

В дисертаційній роботі налічується чотири додатки (А, Б, В, Г) Додаток А налічує 5 таблиць, де наведена рецептура шихт, емалей та їх фізико-хімічні характеристики.

В додатах Б і В наведені акти виробничих випробувань безфтористих забарвлених і мало фтористих білих емалей на підприємстві ТОВ «Новомосковський посуд».

У додатку Д наведена ДОВІДКА про впровадження даної дисертаційної роботи в практику навчального процесу в ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

### **Найбільш істотні наукові результати та їх новизна.**

Дисертантом виконано достатній обсяг теоретичних досліджень, результати яких поглиблюють і розширяють наукові знання в галузі технології тугоплавких неметалічних матеріалів. Наукові положення, висновки та рекомендації, що містяться у роботі, мають усі ознаки **наукової новизни**, яка полягає у наступному:

Теоретично зпрогнозований і експериментально підтверджений механізм забарвлення емалей пігментами на основі сульфоселенидів кадмію. Висвітлена роль окисно-відновного потенціалу на перебіг процесів і відповідну зміну координати кольору в системі МКО.

Встановлена можливість виключення із складу емалей токсичного компоненту – фтору. Це видається можливим завдяки введення модифікуючої домішки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Навіть при його незначній кількості, завдяки активізації процесів ліквидації, покращуються оптичні властивості емалей, а саме: КДВ та колірний тон.

Вперше описана поведінка двох оксидів із змінною валентністю: оксидів заліза та марганцю при їх сумісному введенні у склоемаль. Встановлена їхня позитивна роль в покращенні технологічних властивостей емалей.

Висвітлена кінетика кристалізації оксиду титану у двох модифікаціях: рутил, анатаз. Встановлена роль температурно-в'язкістних характеристик скла на кінетику кристалізації обох модифікацій. Доведена бажаність кристалізації анатазу і зроблений аргументований пошук так званих «малих додатків», які сприятимуть такому процесові.

### **Ступінь обґрутованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність.**

Обґрутованість і достовірність отриманих у роботі наукових положень і результатів, висновків і рекомендацій підтверджується застосуванням сучасних методів теоретичного аналізу, проведенням експериментальних досліджень з використанням новітнього устаткування й сучасних методів досліджень.

Наведені в роботі висновки ґрунтуються на узгоджені достатньої кількості експериментальних досліджень даних автора, які теоретично обґрутовані і відповідають загальним науковим положенням фізичної хімії силікатів.

### **Значення для науки і практики отриманих автором результатів.**

В результаті проведення комплексу теоретичних та експериментальних досліджень розроблені безфтористі яскравозабарвлені та білі малофтористі емалеві склопокриття для сталевих виробів господарчо-побутового призначення зі зниженою на 30-50°C температурою випалу, в порівнянні з виробничими аналогами. Вони пройшли промислове випробування в умовах ТОВ «Новомосковський посуд» та запропоновані до впровадження у виробництво стального емалевого посуду.

Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес ДВНЗ Українського державного хіміко-технологічного університету при підготовці спеціалістів і магістрів за фахом 7(8).05130154 «Хімічні технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів».

### **Рекомендації стосовно використання результатів дисертації.**

Розроблені рецептури емалей, які дозволяють знизити температуру кінцевого випалу на 30-50°C, обумовлять зниження енерговитрат при багатосерійному промисловому виробництві. Тому результати роботи заслуговують на те, щоб бути впровадженими на підприємствах емалювальної галузі. Додатковим стимулом для цього може бути також відмова від екологічно небезпечних добавок у шихту сполук фтору, а також покращення товарного виду виробів за рахунок вдосконалення палітри забарвлення.

Доцільно також рекомендувати впровадження основних ідей роботи в практику навчального процесу в курсах лекцій при підготовці студентів за спеціальністю 7(8).05130104.

### **Повнота викладення основних результатів роботи в опублікованих працях.**

За темою дисертації опубліковано 12 праць, в тому числі 5 статей у фахових виданнях ДАК України, 3 з яких - в збірках, що входять до міжнародних наукометричних баз даних, 6 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях, подано заявку на винахід.

Зазначені публікації з достатньою повнотою відображають зміст роботи та її основні положення. Коректно відображені особистий внесок дисертанта в працях, які опубліковані у співавторстві, присутні необхідні посилання на використані джерела інших авторів.

### **Відповідність змісту дисертаційної роботи публікаціям і автореферату.**

Зміст автореферату повністю відображає основні положення дисертаційної роботи. Форма подання матеріалів дисертаційної роботи та автореферату відповідають вимогам нормативних документів МОН України.

### **Зauważення щодо змісту дисертаційної роботи.**

- Викликає сумнів теза про те, що збільшення кольорового тону ( $\lambda$ ) за межі 700 нм має наслідком зсув координати кольору в область пурпурних кольорів (ст.50, 58). Можна погодитись з твердженням, що забарвлення стає бордово-вишневим. Тут присутня суб'єктивна оцінка. Скоріше за все, це спричиняється тим, що для таких довжин хвиль видимого діапазону чутливість ока значно зменшується, і колір може саме так і сприйматися.

- Поява координати  $\lambda' = 505'$ - $507'$  нм (табл. 3.4, ст 45) свідчить про те, що координати кольору суттєво змістилися в трикутник пурпурних кольорів. І, за діаграмою МКО, цей зсув координати досить суттєвий. Якщо це так, то потрібне пояснення фізико-хімії цього явища. Відповідно до теорії колірності таке можливо при додаванні фіолетово-синіх кольорів. Якщо, наприклад, має місце адитивне складання кольорів, то який компонент може таке здійснювати?

- Як на недолік, можна вказати на те, що дуже не вистачає в дисертації саме діаграми колірності. Було б дуже доречно це ілюструвати графічно.

- Суперечливим є також твердження про оксиди заліза та марганцю, які, за думкою автора, відіграють функцію плавнів (ст.85). Нарікань би не було, якби конкретизувалася ступінь окиснення цих елементів. Відомо, що у оксидів елементів зі змінною валентністю функція бути плавнями характерна для нижчого ступеня окиснення. В даному випадку – для FeO і MnO. А в роботі в даному контексті йдеться про модифікуючий додаток  $Fe_2O_3$  та  $MnO_2$ . Взагалі відомо, що оксиди цих елементів, як і декотрих інших d-елементів, схильні перебувати в стані рівноваги між різними ступенями окиснення. З одної точки зору автор відзначає, як позитивний момент, утворення з піролюзиту  $MnO_2$  оксиду тривалентного марганцю  $Mn_2O_3$  з виділенням кисню, який у свою чергу окиснює

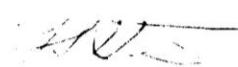
оксид заліза (ІІ) в оксид заліза (ІІІ). А також своїм фіолетовим кольором нівелює забарвлення, викликане оксидами заліза (ст.85). Це твердження нарікань не викликає. Все вірно. Але ж спочатку йшлося про додавання саме оксиду заліза (ІІІ). Тому не зрозуміло, що треба окислювати? Вбачається, що стосовно оксидів цих двох елементів і їх взаємних перетворень, в роботі простежується певна невизначеність.

Зauważення аніскільки не знижують наукову цінність роботи і носять дискусійний характер.

### **Висновок щодо дисертації.**

Дисертаційна робота Хохлова Максима Андрійовича «Антикорозійні та декоративні склоемалі для сталевих виробів зі зниженою температурою випалу» є закінченим науковим дослідженням, яке виконане автором самостійно на актуальну тему і включає нове розв'язання важливого наукового завдання по розробці нового енергоощадного методу нанесення емалей на сталеві вироби.

Вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, практичною цінністю, рівнем та обсягом проведених досліджень, якістю оформлення дисертаційна робота відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», зокрема п.13, до кандидатських дисертацій за спеціальності 05.17.11 - технологія тугоплавких неметалічних матеріалів, а її автор Хохлов Максим Андрійович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук.

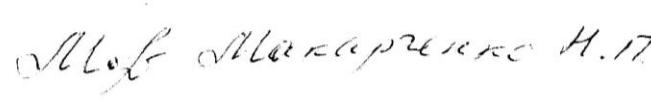
Доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла  
Національного технічного університету України “КПІ”,  
кандидат технічних наук  Племянніков М.М.

Підпис к.т.н. Племянікова М.М.  
засвідчує:

Вчений секретар НТУУ”КПІ”  
к.ф.н., доц..

 Мельниченко А.А.

*Фото з картічок до спеціалізації*  
*20.07.02 24.03.2016р*

*Вченій  
секретар*  *Макаренко Н.І.*