

## ВІДГУК

офіційного опонента Пісчанської Вікторії Вікторівни на дисертаційну роботу Салея Андрія Аркадійовича «Скломалеві та склокристалічні електроізоляційні покріття для виробів з кольорових металів», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

**Актуальність теми.** Розширення галузей застосування нагрівальної апаратури в хімічній, машинобудівельній та електротехнічній промисловості обумовило підвищення вимог до властивостей захисних скломалевих покріттів для функціональних вузлів електронагрівальних пристройів. Особливого значення набувас проблема створення нових видів електроізоляційних захисних емалевих покріттів для елементів нагрівальної апаратури з кольорових металів, які за комплексом вимог до їх електрофізичних, хімічних та жаростійких властивостей відповідають умовам тривалої експлуатації.

Зважаючи на недостатній рівень розвитку технології створення ефективних скломалевих та склокристалічних покріттів з регульованим фазовим складом і властивостями для захисту кольорових металів, зокрема алюмінію та міді, розробка та подальший розвиток теоретичних і методологічних основ щодо проектування складів покріттів та технологічних параметрів їх формування є актуальним завданням у галузі сучасного матеріалознавства.

Підтвердженням актуальності теми дисертаційної роботи є її зв'язок з **науковими програмами, планами і темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі хімічної технології кераміки та скла Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетних робіт «Наукові основи розробки нових стекол і емалевих покріттів» (№0112U002059) та «Наукові основи технології нових скломатеріалів та склопокріттів антикорозійного та електротехнічного призначення» (№0114U002486), у яких здобувач був виконавцем окремих етапів.

**Ступінь обґрутованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації** підтверджується результатами послідовного вирішення задач, які сформульовано у роботі відповідно до поставленої мети; аналізом результатів теоретичних та експериментальних досліджень, які отримано з використанням методів статистичної обробки даних та симплекс-гратчастого методу математичного планування експерименту, взаємодоповнюючих сучасних методів проведення наукових досліджень: рентгенофазового і диференційно-термічного аналізів, растрової електронної та оптичної мікроскопії, дилатометрії, тераометрії, стандартних методів і методик визначення фізико-технічних властивостей дослідних матеріалів.

На підставі аналізу даних проведених експериментальних досліджень та виявлених закономірностей здобувачем сформульовано **наукову новизну одержаних результатів**, яка полягає в наступному. На підставі теоретичних досліджень з використанням методів математичної обробки даних розроблено новий метод розрахунку в'язкості розплавів багатокомпонентних боросилікатних стекол в залежності від хімічного складу та температури, що дозволяє проектувати склади емалей із заданим температурним режимом випалу. Визначено закономірності механізму формування емалевих покріттів на алюмінії залежно від температурно-часових умов їх випалу та встановлено, що суцільність і дефектність емалевих покріттів залежить від кількості тріщин-роздрібнів, які утворюються в початковий період випалу при температурі нижче температури початку розм'якшення скла, що дозволило сформулювати вимоги до показників властивостей склофрит, як основи для отримання бездефектних покріттів на алюмінії. Встановлені закономірності змінення технологічних та експлуатаційних властивостей багатокомпонентних боросилікатних стекол і розплавів залежно від їх складу та температури визначили можливість отримання складів склофрит для одержання безсвинцевих електроізоляційних покріттів на алюмінієвих підкладках для товстоплівкових мікросхем і нагрівачів з комплексом заданих властивостей. Доведено, що електроізоляційні емалеві покріття на міді з температурою розм'якшення вище 600 °C можуть бути отримані електрофоретичним осадженням із неводних суспензій стекол, що не кристалізуються, в оксидній системі MgO – CaO – BaO – ZnO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає у розробці складів скло- та склокристалічних покріттів на алюмінії та міді, які за комплексом

показників властивостей відповідають вимогам, що висуваються до електроізоляційних матеріалів. Електроізоляційні склокристалічні покриття на основі скла розробленого складу пройшли випробування і рекомендовані до впровадження у виробництво плівкових електронагрівачів і світлодіодних панелей на підприємстві ТОВ «Агромат-Декор».

Наукова і технічна новизна результатів роботи здобувача підтверджена патентами України (№106166 «Емаль», №106167 «Емаль для алюмінію»).

**Аналіз змісту роботи.** Дисертаційна робота Салєя А.А. складається зі вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (147 найменувань), 4-х додатків і викладена на 142 сторінках машинописного тексту.

Зміст дисертаційної роботи характеризується послідовним вирішенням задач дослідження, науково аргументованим аналізом отриманих результатів експериментальних досліджень та встановлених закономірностей.

**У вступі** автором обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі науково-дослідної роботи, викладено наукову новизну та практичну значимість роботи, означено особистий внесок здобувача, наведено відомості щодо апробації роботи та надано загальну характеристику дисертаційної роботи.

**Перший розділ** присвячено огляду науково-технічної та патентної літератури щодо стану питання та основних напрямків розвитку принципів створення склоемалевих та склокристалічних покриттів на алюмінії та міді з комплексом заданих технологічних та експлуатаційних властивостей.

В розділі розглянуто застосування захисних емалевих покриттів для елементів плівкових електронагрівачів та мідних індукторів, визначено основні вимоги, що ставляться до експлуатаційних властивостей покриттів. Зважаючи на те, що для створення склоемалевих та склокристалічних покриттів для кольорових металів в першу чергу необхідно здійснити вибір склоутворюючої системи, здобувачем проаналізовано багатокомпонентні склади емалевих склофрит та їх фізико-хімічні властивості, відзначено переваги і недоліки емалевих склофрит різних оксидних систем та оцінено роль базових оксидів на змінення визначальних властивостей покриттів: термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР), питомого електричного опору, водостійкості. Акцентовано увагу на необхідності подальшого розвитку методів розрахунку концентраційно-температурних залежностей в'язкості та основних

характеристик скломатеріалів для проектуванні складів та прогнозування властивостей склопокріттів. Детально розглянуто концентраційні залежності температури розплаву боросилікатних стекол, що забезпечує певну в'язкість розплавів, на змінення ТКЛР стекол, поверхневого натягу розплаву в системі  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  в інтервалі температур  $900 - 1400^{\circ}\text{C}$ , що надало можливість визначити область вмісту основних оксидів для отримання легкоплавких емалей з комплексом заданих показників властивостей. Шляхом всебічного аналізу та критичної оцінки впливу широкого спектру поверхнево-активних компонентів, оксидів лужних та лужноземельних металів на змінення ТКЛР, температури початку розм'якшення, діелектричні характеристики здобувачем обрано для емалювання алюмінію базову систему  $\text{Me}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (де Me – Li, Na, K) та для емалювання міді систему  $\text{MeO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (де Me – Mg, Ca, Ba, Zn).

На підставі аналізу даних науково-технічної та патентної літератури автором обґрунтовано основні напрямки та задачі досліджень.

**У другому розділі** наведено відомості щодо сировинних матеріалів, температурних параметрів варіння скла, методів приготування експериментальних зразків та режимів їх випалу, наведено відомості щодо пристрійств, які призначено для визначення показників властивостей скломатеріалів та досліджень щодо механізму формування структури склоемалевих та склокристалічних покріттів.

**У третьому розділі** представлено результати досліджень щодо розробки математичної моделі для опису залежності в'язкості боросилікатних емалевих стекол методом множинної кореляції в залежності від складу та температури. Здобувачем обрано нелінійне рівняння регресії, складено експериментальну вибірку значного обсягу та визначено значення коефіцієнтів регресії рівняння в інтервалі температур  $885 - 1825$  К. Запропонована математична модель адекватно описує експериментальні дані і може бути використана при проектуванні складів емалей із заданим температурним режимом випалу та отримувати однорідні суцільні покріття на металі. З урахуванням суттєвого впливу низькотемпературної в'язкості на початковій стадії формування покріттів на однорідність, суцільність та бездефектність, з використанням експериментально-статичних методів здобувачем розроблено математичну модель, що визначає залежність низькотемпературної в'язкості ( $10^9 - 10^{13}$  П)

боросилікатних стекол від їх хімічного складу і температури в інтервалі 380 – 820 °C.

**Четвертий розділ** містить результати досліджень щодо розробки складів склоемалевих і склокристалічних покріттів для алюмінію, впливу температурних режимів випалу на властивості покріття. На підставі проведених досліджень щодо оцінки суцільності та дефектності емалевих покріттів у взаємозв'язку зі значеннями дилатометричної температури початку розм'якшення (ТПР) та поверхневого натягу автором визначено механізм формування покріття в залежності від хімічного складу та температурно-часових умов випалу. Встановлені закономірності дозволили визначити вимоги до властивостей склофрит за значеннями ТКЛР і ТНР, поверхневого натягу, питомого електричного опору, температури стійкості діелектрика, водостійкості, які обрано в якості основи для одержання бездефектних покріттів на алюмінії.

При розробці складів склоемалевих і склокристалічних покріттів для алюмінію здобувачем у логічній послідовності виконано дослідження щодо обґрунтування концентраційної області складів та з використанням розробленої математичної моделі і відомих рівнянь регресії для розрахунку властивостей стекол встановлено закономірності впливу вмісту базових компонентів у склі на змінення значень температури випалу покріття при заданому значенні в'язкості розплаву, та закономірності змінення показників властивостей склоемалевих фріт (ТКЛР, електроопір, водостійкість), що дозволило науково обґрунтувати вибір базового складу полілужного боросилікатного скла, яке відповідає вмісту оксидів (мол. %): 10 – 12 Li<sub>2</sub>O, 9 – 20 Na<sub>2</sub>O, 7 – 15 K<sub>2</sub>O, 38 – 45 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>, 7 – 13 TiO<sub>2</sub>, 7 – 15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MeO, і може бути основою для одержання безсвинцевих електроізоляційних покріттів на алюмінії з температурою випалу 570 – 600 °C.

Для покращення комплексу властивостей скла базового складу шляхом варіювання вмісту у складі шихти функціональних добавок CuO, ZrO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> визначено закономірності їх впливу на змінення водостійкості, питомого електроопіру, ТКЛР і ТНР емалей. Слід зазначити науково-практичну значимість досліджень щодо впливу добавок CuO, ZrO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на структуру та хімічний склад контактного шару «алюміній – емаль», який визначає механізм утворення міцного зчеплення алюмінію з емалевим покріттям, впливає на

властивості склоемалевого та склокристалічного покриття, і сприяє подальшому розвитку уявлень щодо фізико-хімічних процесів формування покриття.

Послідовне вирішення задач оптимізації складу склофрит для електроізоляційних покріттів на алюмінії, дослідження кристалізаційної здатності стекол, впливу режиму випалу та охолодження на кристалізацію певних фаз і властивості склокристалічного матеріалу дозволило обґрунтувати вибір кількісного вмісту оксидів у складі склофрит, параметри термообробки та отримати бездефектні беззвинцеві електроізоляційні покріття на алюмінію з комплексом заданих технологічних, дилатометричних та електрофізичних властивостей.

Подальші дослідження, що наведені у **розділі 5**, спрямовано на розробку основних технологічних параметрів одержання електроізоляційних склокристалічних і склоемалевих покріттів на міді. Для синтезу базових стекол обрано склади в системах  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  і  $\text{MeO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  та на підставі досліджень дилатометричних та електрофізичних властивостей стекол, їх кристалізаційної здатності встановлено позитивний вплив новоутворених фаз ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}\cdot2\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot2\text{SiO}_2$ ) на ТКЛР, ТНР та жаростійкість склокристалічних матеріалів. Визначено раціональне співвідношення вмісту стекол з різним оксидним складом у композиційному скломатеріалі, що відповідає синтезу склокристалічного покріття на міді з покращеними показниками властивостей у порівнянні з властивостями матеріалів на основі базових стекол.

На підставі виконаних експериментальних розрахунків та визначених параметрів режиму електрофоретичного способу нанесення покріття, які забезпечують отримання покріття товщиною 150 – 200 мкм, результатів досліджень механізму формування покріттів на міді на базі стекол з різною кристалізаційною здатністю доведено, що високий ступінь щільності та суцільності покріття в оксидній системі  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  досягається при використані електрофоретичного методу створення покріття.

**У шостому розділі** наведено позитивні результати виробничих випробувань розроблених складів склокристалічних покріттів на алюмінії в умовах підприємства ТОВ «Агромат-Декор» та встановлено, що розроблені склади покріттів для електричної ізоляції пілікових малопотужних

нагрівальних елементів та світлодіодних панелей за значенням водостійкості та питомого електричного опору відповідають вимогам, які висуваються до покріттів електроізоляційного призначення.

Сформульовані в роботі **висновки** відповідають змісту проведених досліджень та тексту дисертаційної роботи, відбивають основні наукові результати роботи та визначають наукове значення отриманих здобувачем результатів щодо розвитку методологічних основ проектування складів склоемалевих та склокристалічних покріттів, розрахункових методів моделювання технологічних характеристик розплавів багатокомпонентних боросилікатних стекол в залежності від їх хімічного складу і температури, що дозволяє отримати склоемалеві та склокристалічні покриття на кольорових металах, які за комплексом показників властивостей відповідають вимогам їх експлуатації.

Проведені автором теоретичні та експериментальні дослідження свідчать про уміле використання математичних, фізико-технічних та структурно-фазових методів досліджень в хімічній технології, що характеризує здобувача, як науковця високого фахового рівня. Не викликає сумніву самостійність виконання автором дисертаційної роботи.

**Перелік використаних літературних джерел** містить наукові роботи, присвячені питанням, які вирішувались у дисертаційній роботі.

**У додатках** наведено приклад програми для розрахунку складу скла з необхідними характеристиками, акт виробничих випробувань розробленого складу скла для електроізоляційного покриття на алюмінії, технологічна інструкція на виготовлення покріттів для малопотужних плівкових нагрівачів та довідка про впровадження матеріалів дисертаційної роботи в практику навчального процесу.

**Повнота викладення основних результатів роботи в наукових працях та оцінка змісту автoreферату.** Основні наукові результати дисертації здобувачем опубліковано у 13 наукових працях, з яких чотири статті з них: 3 – опубліковано в спеціалізованих наукових фахових виданнях України та 1 – у закордонному періодичному фаховому виданні, отримано два патенти України, 7 тез доповідей за матеріалами конференцій. Зміст автoreферату повністю відповідає змісту дисертаційної роботи та основним положенням дисертації і достатньо повно відображає основні наукові результати, що отримано здобувачем.

Разом з цим по дисертаційній роботі є декілька зауважень:

1. В першому розділі дисертаційної роботи було б доцільно більш детально розглянути відомі аналітичні залежності, які описують взаємозв'язок в'язкості багатокомпозиційних розплавів скла від їх хімічного складу і температури, та привести математичні моделі для розрахунку прогнозованих показників властивостей склоемалевих покріттів, що були використані автором.

2. Зважаючи на те, що для узгодження ТКЛР між металом та покріттям, у складі склополімеру для покріття алюмінію використовується добавка динасу в кількості 15 – 20 мас. ч., було б доцільним провести не тільки якісний аналіз мінералогічних фаз, але й визначити кількісний вміст вільного  $\beta$ -кварцу, який в умовах різкого охолодження покріття впливає на процеси тріщинутворення і формування покріття.

3. При визначені показника температури початку розм'якшення (ТНР) дослідних стекол та покріттів на міді (розділ 5, таблиці 5.2 – 5.4) бажано було б конкретизувати значення ТНР.

4. Змістовну частину пункту 5.2 (розділ 5) щодо приготування суспензій та підготовки підкладки з міді для електрофоретичного нанесення покріття доцільно було б навести в пункті 5.3.

5. При проведенні досліджень щодо механізму формування контактного шару на границі «метал – емаль» слід було б більш детально розглянути структурні особливості кристалічної будови контактного шару та за даними хімічного складу контактного шару з використанням розрахункових методів визначити змінення його ТКЛР.

6. У пункті 5 загальних висновків доцільно було б привести значення основних дилатометричних та електрофізичних показники властивостей розроблених складів емалевих покріттів на міді.

7. В авторефераті дисертаційної роботи слід було привести порівняльні характеристики властивостей відомих та розроблених складів склоемалей та склокристалічних покріттів для виробів з кольорових металів.

Проте зазначені зауваження не знижують наукову та практичну цінність проведених досліджень, не піддають сумніву основні наукові результати і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

## Висновок

Розглянувши дисертаційну роботу Салея Андрія Аркадійовича «Склоемалеві та склокристалічні електроізоляційні покриття для виробів з кольорових металів», подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, вважаю, що вона є завершеною науково-дослідною роботою і базується на обґрунтованих наукових положеннях та достовірних даних експериментальних досліджень, результатом якої стало вирішення важливих наукових та практичних задач спрямованих на розробку нових складів електроізоляційних склоемалевих і склокристалічних покриттів та технологічних параметрів отримання на виробах з кольорових металів електроізоляційних покриттів, які характеризуються ефективним поєднанням фізико-технічних характеристик та заданих експлуатаційних властивостей.

Вважаю, що за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості наукових положень, достовірністю, науковою новизною, теоретичною та практичною цінністю, об'ємом досліджень і рівнем отриманих результатів, висновків, сформульованих в дисертації, повногою їх викладення в опублікованих працях, представлена дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів та вимогам п.п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 року, що ставляється до кандидатських дисертацій, а її автор Салей Андрій Аркадійович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Офіційний опонент, кандидат технічних наук, доцент кафедри металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України

Пісчанська В.В.

Особистий підпис к.т.н., доцента Пісчанської В.В. засвідчує:

Вчений секретар

Потап О.Ю.

Національної металургійної академії  
України, к.т.н., проф.

*Відправлений вчителем*  
*28.03.2016 р.*  
*Розсекречено*  
*11.11.2017*

