

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію О.П.Рижової «Наукові основи технології кольорових екологічно безпечних склоемалей», подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Технології емалювання посідають важливе місце в багатьох галузях виробничої діяльності, причому існує тенденція до збереження цієї ролі в майбутньому. Подальший розвиток відповідних виробництв пов'язаний з вирішенням двох класів проблем. Один з них – це сукупність фізико-хімічних та інженерних задач, що охоплюють синтез відповідних стекл, вивчення взаємодії їх розплавів з підкладками різної природи, розвиток технологічних прийомів, що забезпечують спрямоване формування структури емалевого шару та підвищення його здатності протидіяти зношуванню та дії хімічних агресивних факторів

Другий клас проблем, зумовлених розширенням виробництва емальованих виробів – це проблеми захисту природного середовища від побічних продуктів процесів емалювання. Значною мірою це пов'язано з широким використанням флюоридів в найбільш розповсюджених складах емалевих фрит для сталевих виробів господарчо-побутового призначення. Значна частина цих компонентів в процесі варіння фрит потрапляє в навколишнє середовище. При цьому відомо, що флюориди є надзвичайно небезпечними забруднюючими агентами, здатними спричиняти широкий спектр руйнівних впливів на природу нашої планети, від знищення озонового шару атмосфери, до порушення синтезу білку в клітинах різних організмів, включаючи організм людини. Додаткового виміру небезпеки, пов'язаній з традиційними технологіями одержання емалевих фрит, надає високий вміст плюмбуму в складах багатьох розповсюджених емалей, зокрема, ювелірного та художнього призначення. Відмова від згаданих високотоксичних компонентів при збереженні технологічності емалевого виробництва і якості виробів є складною та важливою науково-технічною проблемою.

Значні перспективи розвитку та вдосконалення технологій емальованих в їх художньо-естетичному аспекті пов'язані з вирішенням проблем відтворення та прогнозування кольору емалевого покриття згідно їх заданими показниками еталону. Важливо, що ці задачі також вирішуються в даній роботі. З огляду на це можна констатувати, що тема дисертації є, безумовно, актуальною.

Про обґрунтованість вибору напрямку досліджень та постановки їх основних завдань свідчить їх **зв'язок з науковими програмами, планами, темами**. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології кераміки та скла Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за державними бюджетними темами Міністерства освіти і науки України: «Наукові основи технології нових скломатеріалів та склопокриттів антикорозійного та електротехнічного призначення» (ДР №0114U002486), «Удосконалення енергоощадних та ресурсозберігаючих технологій у виробництві скловиробів, скломалей та керамічних матеріалів» (ДР №0115U001766), «Дослідження та розробка основ технології склопокриттів, склокристалічних та керамічних матеріалів різного функціонального призначення» (ДР №0118U000914), де здобувач був виконавцем, та госпдоговірною темою «Розробка складу білої покривної емалі для сталевих емальованих виробів» (ДР №0115U004393), міжнародним договором № 03/184826 «Проведення НДР з розробки безсвинцевих екологічно безпечних скломалей, виготовлення експериментальних зразків та передача їх для проведення тестових випробувань в умовах замовника» (ДВНЗ УДХТУ та компанія «Richemont International SA Varinor SA», м. Делемонт, Швейцарія), де здобувач був науковим керівником.

**Достовірність та обґрунтованість сформульованих в дисертації наукових положень, висновків та рекомендацій** не викликає сумнівів внаслідок використання комплексу сучасних та взаємодоповнюючих методів фізико-хімічних досліджень, обробка отриманих даних здійснювалась за допомогою ЕОМ, теоретичні результати підтверджено в ході спеціально проведених експериментів. Основні висновки та рекомендації, які забезпечують

рішення важливої науково-практичної проблеми підтверджуються вірною трактовкою отриманих *особисто здобувачем* результатів, актами промислових випробувань та не суперечать усталеним положенням в області фізичної хімії тугоплавких неметалічних матеріалів.

### ***Наукова новизна отриманих результатів.***

Розроблені наукові основи технології екологічних скломалевих покриттів широкої колірної гами для різних металів, принципи регулювання та прогнозування їхнього кольору, а саме:

– Обґрунтовано вибір базової системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  для синтезу захисно-декоративних емалей, що не містять плюмбум та досліджені властивості базових стекол. Визначена область склоутворення, область стекол, які утворюють на мідній основі найбільш якісні покриття, та встановлені закономірності зміни властивостей стекол. Збільшення вмісту  $\text{BaO}$ , який є модифікатором структурної сітки скла, призводить до звуження області склоутворення: в перетині  $\text{BaO}$  5,0 мол.% область склоутворення відповідає вмісту, мол.%:  $\text{Na}_2\text{O} - 11,0 \div 40,0$   $\text{B}_2\text{O}_3 - 16,0 \div 60,0$   $\text{SiO}_2 - 24,0 \div 68,0$ , а в перетині  $\text{BaO}$  10,0 мол.% область звужується по  $\text{Na}_2\text{O} - 10,0 \div 24,0$  мол.%, при практично незмінній кількості  $\text{B}_2\text{O}_3 - 15,0 \div 57,0$  мол.% і  $\text{SiO}_2 - 23,0 \div 65,0$  мол.%.

– Встановлені особливості забарвлення стекол різного хімічного складу в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  барвниками  $\text{CuO}$  (2 мас.%),  $\text{CoO}$  (0,5 мас.%),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (1 мас.%). Зміна колірного тону ( $\lambda$ ) корелюється з показником кислотності-основності скла, у якості якого запропоновано використовувати розрахунковий структурний коефіцієнт координаційного стану Бору  $\Psi_{\text{в}}$ .

– Виявлені залежності колірних характеристик стекол та емалевих покриттів на основі матричного прозорого скла в системі  $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  від виду іонного барвника та його кількості. Запропоновано за допомогою рядів «інтенсивність забарвлення  $I$  – світлота  $L$ » оцінювати в конкретних одиницях забарвлювальну здатність компонентів-хромофорів при їхньому вмісті у скломатриці 1 мас.%:

– Досліджено процеси, які відбуваються під час випалу емалевих покриттів, та встановлено, що динаміка зміни контурів кривих ДТА, ТГ, ДТГ жовтого  $\text{CdS}$  і червоного пігментів  $\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$  свідчить про те, що під час підвищення

температури проходять процеси окиснення, які підтверджуються збільшенням ваги проби, і розкладання речовин з виділенням газової фази – зменшення ваги зразка. Процеси проходять одночасно, але в різні температурні періоди з різною швидкістю.

– Встановлено залежності колірних характеристик емалевих покриттів, що забарвлені пігментами, від вмісту окремих пігментів, згідно з якими, колірний тон ( $\lambda$ ) емалевих покриттів знаходиться поблизу  $\lambda$  самих пігментів, чистота (P) всіх покриттів, окрім жовтого, не залежить від кількості пігментів, і її значення також знаходяться приблизно на рівні значень P пігментів, світлота (L) покриттів зменшується за лінійним законом з ростом кількості всіх пігменту, окрім жовтого, вміст якого в емалевому покритті несуттєво впливає на L. Візуалізація на графіку МКО колірних точок емалевих покриттів, що забарвлені сумішшю пігментів, дозволяє прогнозувати колористичні можливості використаних компонентів у вигляді площини колірного обхвату (площа, яка утворюється, якщо крайні точки кольорів з'єднати лінією).

Розроблений метод колірного моделювання заданих характеристик покриття від співвідношення пігментів у суміші є універсальним.

### ***Практичне значення отриманих результатів:***

– Розроблена за допомогою математичних методів оптимізації матрична прозора емаль для міді, мол. %:  $\text{SiO}_2$  – 47,08;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 7,55;  $\text{BaO}$  – 4,5;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 13,86;  $\Sigma (\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZnO})$  – 27,11, яка за комплексом властивостей ( $\text{TKLP} = 136,0 \cdot 10^{-7}$ , град<sup>-1</sup>,  $\text{ТПР} = 550^\circ\text{C}$ , водостійкість  $W = 0,19$  см<sup>3</sup>/г, показник заломлення  $n_D = 1,55$ , КДЗВ=69%, високі декоративні показники покриття) відповідає вимогам, що висуваються до художніх та ювелірних емалей.

– Визначені особливості глушіння прозорої матричної склоемалі, що не містить плюмбум. Показано, що введення в її склад молібдену(VI) оксиду до 3 мас. % викликає ефективне глушіння, що дозволяє отримати біле закристалізоване скло з високими декоративними властивостями, яке за результатами мікроскопічних досліджень має локальні ділянки розміром до 40 мкм з ефектом опалесценції.

– Розроблено легкоплавку титанову емаль зі зниженим вмістом Флуору та досліджено процеси її глушіння під час випалу покриттів, а саме: аналізом кривих

ДТА під час нагрівання й охолодженні порошків титанових фрит підтверджено гіпотезу, що перетворення анатазу в рутил відбувається через процес розчинення за температури 730–785°C первинно виділеної кристалічної фази анатазу й активної кристалізації при подальшому охолодженні покриття фази рутилу за температурних максимумів 865–880°C. За даними рентгенофазового аналізу, додатками, які сприяють активному виділенню анатазу в малофлуористому титановому покритті, є  $K_2O$  (до 3 мас.%) та  $ZrO_2$  (до 1 мас.%).

– Безплюмбатні емалі широкої колірної гами пройшли успішні випробування в музеї Українського живопису м. Дніпро, Вінницькій ювелірній фабриці, міжнародній компанії «Richemont м. Делемонт, Швейцарія» та рекомендовані до впровадження на підприємствах з виробництва ювелірних та художніх виробів. Результати досліджень впроваджені в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ з підготовки студентів за бакалаврською програмою із спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» за освітньою програмою «Хімічні технології і дизайн виробів з кераміки, скла та будівельних матеріалів». Розроблені безфлуористі яскравозабарвлені та малофлуористі білі та світлозабарвлені емалі господарчо-побутового призначення пройшли успішні випробування на підприємстві ТОВ «Новомосковський посуд», частина з них впроваджена у виробництво.

***Повнота викладення результатів досліджень та рівень апробації роботи:***

основні наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 38 наукових публікаціях, у тому числі 21 статті у фахових виданнях України (з них 4 – в журналах, що входять до науково-метричної бази Scopus, 3 – у виданнях держав Європейського Союзу), 5 патентів України на винахід, 12 – тези доповідей.

Результати роботи доповідались на Міжнародних конференціях та конгресах: Товариства імені Д. І. Менделєєва (РФ, 2012 р.); «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (Дніпропетровськ, 2013 р.); «Економіка та сучасні технології» (Чернівці, 2015 р.); «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких і неметалевих матеріалів» (Харків, 2016 р.); Науковій конференції з міжнародною участю (Болгарія, Разград, 2016 р.); Конгресі емальєрів (США, Чікаго, 2018 р.);

«Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів (Дніпро, 2018 р.).

*Автореферат* відображає основні положення та зміст дисертації.

***Оцінка змісту дисертаційної роботи:***

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано головну мету та завдання роботи, представлено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів.

**У першому розділі** наведено аналіз патентної та науково-технічної літератури, що стосується отримання екологічних емалей широкої колірної гами, сучасного стану виробництва кольорових емалей та контролю їхніх колірних показників, механізмів забарвлення скла та емалей і факторів, що впливають на формування кольору.

**У другому розділі** надані основні поняття та визначення, які використовуються в роботі, а також методи дослідження фізико-хімічних властивостей і структури стекол та покриттів і їх колірних характеристик.

**У третьому розділі** представлені дослідження з розробки фізико-хімічних основ технології склоемалей, що не містять плюмбум, які забарвлюються під час варіння за іонним або молекулярним механізмами і призначені як декоративно-захисні покриття для художніх та ювелірних виробів. З огляду на технологічні особливості отримання художніх і ювелірних виробів та вимоги до властивостей даного типу склоемалей, науково обґрунтовано вибір базової системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  для синтезу емалей, які не містять плюмбум, та досліджені властивості базових стекол. Визначені стекла, які утворюють на мідній основі найбільш якісні покриття, при цьому область цих складів у системі  $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  обмежена наступним вмістом оксидів, мол. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  24,3 – 40,50;  $\text{BaO}$  5,0 – 10,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  15,2 – 30,5;  $\text{SiO}_2$  36,6 – 53,5, що помітно відрізняється від відомих складів безплюмбатних емалей підвищеним у 2 рази вмістом  $\text{B}_2\text{O}_3$  і відносно невеликим вмістом  $\text{SiO}_2$ . Встановлені особливості забарвлення стекол різного хімічного складу в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  барвниками  $\text{CuO}$  (2,0 мас.ч.),  $\text{CoO}$  (0,5 мас.ч.),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (1,0 мас.ч.) з огляду на структурні особливості стекол та їх кислотно-основні властивості.

**В четвертому розділі** представлені результати досліджень з розробки легкоплавкої титанової емалі, яка відповідала б вимогам чинних стандартів та випалювалась в енергозберігаючих умовах виробництва і була максимально екологічною для навколишнього середовища. Методом множинного кореляційного аналізу оброблена експериментальна вибірка складів покривних емалевих фрит. Показано, що суттєве поліпшення оптичних характеристик базової склооснови МФ-4 було досягнуте проведеними дослідженнями впливу на її властивості підвищеного вмісту  $K_2O$  (до 4,0 мас.% понад 100 мас.% складу МФ-4) та малих модифікуючих додатків  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $MoO_3$  (до 1 мас.% понад 100 мас.% складу МФ-4). Підтверджено гіпотезу про непряме поліморфне перетворення анатазу в рутил під час випалу покриттів, цей процес відбувається шляхом розчинення  $TiO_2$  в розплаві і послідовне виділення у формі рутилу. За даними рентгенофазового аналізу визначено, що додатками, які сприяють активному виділенню анатазу в малофлуористому титановому покритті, є  $K_2O$  (до 3 мас.%) та  $ZrO_2$  (до 1 мас.%), причому додатки  $ZnO$  та  $MoO_3$  сприяють одночасному виділенню і анатазу і рутилу

**П'ятий розділ** присвячений дослідженням із розробки складів емалевих безфлуорних фрит для отримання яскравозабарвлених емалевих покриттів для виробів господарчо-побутового призначення.

**Шостий розділ** присвячений розробці методу колірної моделювання. Відтворити колір із відповідними колірними характеристиками – надзвичайно складна, багатопланова задача, навіть якщо відома рецептура скла і покриття, режими їхнього варіння та випалу.

**У сьомому розділі** надані результати промислової апробації, реалізації та впровадження отриманих матеріалів.

При аналізі дисертаційної роботи виник *ряд зауважень*:

1. Явище дифузійного відбиття є важливим фактором, який формує сприйняття колірних характеристик. З загальних міркувань є очевидним, що фактура поверхні емалевого покриття на мікрорівні може суттєво змінюватись із зміною режимів термообробки виробів, що може помітно впливати на візуальне сприйняття різних аспектів забарвлення. Проте, в роботі аналізується

саме вплив хімічного складу емалевих композицій на колірні характеристики. Роль мікрогеометричних характеристик поверхні залишається нез'ясованою.

2. В роботі досліджуються два типи легкоплавких стекол, які є розширеними версіями базових класичних легкоплавких систем  $P_2O_5-Al_2O_3-SiO_2$  та  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ . Для повноти розуміння зв'язку між фізико-хімічною природою базового скла та колірними показниками емалей бажано було б обґрунтувати необхідність використання обох згаданих систем, та вказати причини, з яких жодна з них не є універсальною.

3. Для отримання емалевих покриттів, які не вміщують плюмбум, дисертанткою запропоноване використання стекол в системі  $Na_2O-BaO-B_2O_3-SiO_2$ . Очевидно, ідея полягає в використанні масивного катіону барію замість масивного катіону плюмбуму з збереженням бажаних наслідків для формування оптичних властивостей стекол. Але ж барій також є високотоксичним хімічно елементом. Тому навряд чи широке використання барію є цілком безпечним.

4. Традиційні технології емалювання є добре відпрацьованими та дають надійний відтворюваний результат. Проте вони мають свої обмеження, добре відомі фахівцям. Для подолання цих обмежень варто було б вийти за межі таких загальноприйнятих прийомів, як підбір компонентів та вибір їх раціонального співвідношення при створенні нових складів емалей. Наприклад, застосувати золь-гель метод чи розчинну технологію формування покриттів.

5. Цілком зрозуміло, що існують стандартизовані вимоги до дисперсності порошків пігментів, що використовуються в емалевих покриттях. Проте використання пігментів в ультрадисперсній формі могло б суттєво вплинути на властивості покриттів, як наповнених композитів, а також і на колірні характеристики емалей.

6. Дисертація значно виграла б від більш глибокого дослідження ролі процесів ліквідації в формуванні фізико-механічних характеристик та колірних показників емалей. Оскільки дисертанткою виявлена важлива роль малих добавок, що сприяють ліквідаційному розшаруванню базових стекол, слід було також проаналізувати явища синергізму при застосуванні комбінацій цих активних компонентів.



Вказані недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку дисертації.

### ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Рижової Ольги Петрівни “Наукові основи технології кольорових екологічно безпечних склоемалей” за своїм змістом відповідає паспорту спеціальності 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв’язує важливий клас наукових задач, пов’язаних з розвитком наукових основ технології екологічно безпечних захисно-декоративних склоемалевих покриттів широкої колірної гами по сталі і кольоровим металам, а також із обґрунтуванням принципів регулювання та прогнозування їхніх колірних характеристик.

Дисертаційна робота відповідає вимогам п.п. **9,10,12** “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567, а здобувачка – Рижова Ольга Петрівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Офіційний опонент,  
доктор технічних наук,  
професор,  
завідувач відділу технології формування  
структурованих інструментальних композитів  
Інституту надтвердих матеріалів  
ім. В.М. Бакуля НАН України

Є.О. Пащенко

Підпис Є.О. Пащенко засвідчую:

Учений секретар

ІНМ ім. В.М. Бакуля НАНУ  
кандидат технічних наук



В.В. Смоквина