

ВІДГУК

офіційного опонента Брагіної Людмили Лазарівни на дисертаційну роботу **Рижової Ольги Петрівни «Наукові основи технології кольорових екологічно безпечних скломалей»**, представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Актуальність теми дисертації.

Сучасний розвиток світової емальовальної галузі суттєво залежить від вирішення дуже складної матеріалознавчої науково-практичної та водночас економічної й екологічної проблеми створення скломалей для отримання на їх основі захисно-декоративних покриттів нового покоління, які б відрізнялись не тільки надзвичайно високим рівнем й відтвореністю колірних характеристик, але й якомога низькою собівартістю та екологічною безпекою як під час виробництва, так і в процесі експлуатації емальованої продукції. Особливо це стосується скломалей ювелірного та художнього призначення для виробів із золота, срібла та міді, що традиційно містять дуже значну кількість Плюмбуму - одного з найшкідливіших та вартісних елементів. У разі ж скломалей для виробів господарчо-побутового призначення екологічна небезпека для людини та навколишнього середовища обумовлена значним вмістом в їх складі Флуору. Загальною складністю при отриманні обох видів емалей є відтворення та прогнозування певних кольорів відповідних покриттів із заданими характеристиками та особливо - практична відсутність методів прогнозування останніх. Все це обумовлює безперечну актуальність теми даної роботи, яку присвячено розробці наукових основ технології екологічно безпечних захисно-декоративних скломалевих покриттів широкої колірної гами по сталі і кольорових металах, принципів регулювання та прогнозування їх кольору.

Актуальність теми роботи підтверджується й тим, що вона виконувалась за планами державних робіт 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), госпдоговірною темою «Розробка складу білої покривної емалі для сталевих емальованих виробів» (ДР №0115U004393) та міжнародним договором № 03/184826 «Проведення НДР

з розробки безплюмбатних 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.

Важко переоцінити не тільки безумовну важливість рішення згаданої проблеми для вітчизняного й світового емалювання металів, її складність з огляду на багатокomпонентність емалевих стекол та важкість знаходження співвідношення двох-трьох і більше речовин для відтворення кольору покриття із заданими колірними характеристиками, але й, головним чином, результати досліджень дисертанта. Вони особливо актуальні у зв'язку із використанням сучасних 3-D технологій для створення художнього оздоблення виробів та необхідністю рішення задачі випуску різних партій продукції однакового колірного тону.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Рижової О.П., є високим й базується на аналізі науково-технічних джерел за даною проблемою, гармонійній постановці мети і задач дослідження, використанні сучасних методів дослідження, зіставленні і критичному аналізі отриманих результатів у порівнянні з результатами інших дослідників і якісному формулюванні висновків. Отримані наукові результати перевірені шляхом чисельних експериментальних випробувань, виконаних здобувачем. Висновки дисертації і рекомендації є виваженими, ґрунтуються на отриманих особисто здобувачем результатах і відбивають новизну, практичну значимість роботи та сформульовані в ній результати дослідження.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність результатів дисертаційного дослідження забезпечується коректністю постановок задач, застосуванням комплексних сучасних матеріалознавчих методів досліджень, плануванням експерименту та обробки одержаних даних. Наукові і практичні результати здобувача успішно підтверджені під час дослідно-промислових випробувань на вітчизняних підприємствах України та за кордоном.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

- вперше науково обґрунтована та експериментально доведена можливість отримання на кольорових металах емалевих покриттів, які не

містять Плюмбум, на основі стекол системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; зокрема покриттів на міді – на основі стекол області базової системи, мол. %: Na_2O – 24,2 – 40,5; BaO – 5,0 – 10,0; B_2O_3 – 15,2 – 30,5; SiO_2 – 24,0 – 53,5, яка у порівнянні з межами цих компонентів в відомих складах безплюмбатних емалей характеризується збільшенням у 2 рази вмістом B_2O_3 і відносно невеликим вмістом SiO_2 ;

- вперше встановлені основні тенденції зміни колірному тону стекол згаданої системи, забарвлених іонними барвниками, які суттєво відрізняються за хімічним складом, з урахуванням розташування максимумів ІЧ-спектрів стекол та їх кислотно-основних властивостей; доведено, що між колірним тоном λ та Ψ_v існує значний кореляційний зв'язок для стекол, забарвлених CuO і CoO , та слабкий – для стекол, забарвлених $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,

- вперше виявлені закономірності забарвлення однієї скломатриці і емалевого покриття на її основі в системі $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ рядом іонними барвників, які, незалежно від вмісту, надають однаковий колірний тон як стеклам, так і покриттям на основі цих стекол, а саме: CuO (1,0–3,0 мас. %) $\lambda=489-494$ нм (синьо-зелений), Fe_2O_3 (0,5–2 мас. %) $\lambda=575-585$ нм (жовтий), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5–2,0 мас. %) $\lambda=570-576$ нм (жовто-зелений), CoO (0,5–1,0 мас. %) $\lambda=441-463$ нм (синьо-фіолетовий), NiO (0,5–1,0 мас. %) $\lambda_{\text{скла}}=559'-571'$ нм, $\lambda_{\text{покриттів}}=598-629$ нм (коричневий). Показано, що за ступенем інтенсивності забарвлення стекол та покриттів на їх основі ці барвники розташовуються в наступній послідовності: $\text{CoO} > \text{NiO} > \text{CuO} > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{Fe}_2\text{O}_3$;

- вперше встановлено механізм глушіння прозорого матричного емалевого скла в системі $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ при введенні MoO_3 , в результаті якого виникає явище опалесценції, а саме: за рахунок дифракції при розповсюдженні хвиль в мікронеоднорідному середовищі, в якому розмір часток молібден(VI) оксиду (0,05–0,15 мкм) менше довжини хвиль білого світла;

- вперше встановлена залежність коефіцієнта дифузного відбиття емалевих покриттів від хімічного складу емалевих фрит, яка отримана обробкою експериментальної вибірки 471 складу покривних емалевих фрит методом множинного кореляційного аналізу і представлена у вигляді математичної моделі, що дозволяє розрахувати хімічний склад покривних емалей із заданим КДВ; коефіцієнт кореляції між експериментальними і розрахунковими значеннями – 0,98;

- вперше встановлено, що «малий додаток» Fe_2O_3 у кількості 0,25 мас. % в складі безплюмбатних емалевих стекол на основі базової системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ і 1 мас. % в складі безфлуористих склоемалей на основі

базової системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ активізує процеси ліквідаційного розшарування скла, що дозволяє збільшити в 1,5–2,5 рази інтенсивність глушіння покриттів, а також покращити оптико-колірні характеристики пігментнозабарвлених склопокриттів, зокрема, червоного кольору. «Малий додаток» ZrO_2 у кількості до 1 мас.% в складі малофлуористої титанової емалі сприяє активному виділенню анатазу в покритті під час випалу та покращенню його оптичних характеристик;

- вперше на основі аналізу великої кількості інформаційних джерел з колориметрії розроблено спеціальну комп'ютерну програму COLOUR GLASS, що дозволило автоматично розраховувати координати кольорності x у, колірний тон λ , чистоту кольору P та наносить колірні характеристики матеріалів на графік МКО, та вперше доказано, що за картиною розташування точок кольору, по-перше, можна робити прогнози відносно рівноваги, яка утворюється між іонними забарвлюючими комплексами під час варки скла, по-друге, про колористичні можливості суміші пігментів;

- вперше в області технологій, які реалізуються при підвищених температурах, встановлені залежності координат кольору емалевих покриттів від складу суміші пігментів у вигляді поліноміальних математичних моделей, що дозволило вирішити складну матеріалознавчу колористичну проблему знаходження співвідношення пігментів для відтворення кольору зразка із заданими колірними характеристиками.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Всі наукові дослідження, які проводяться в напрямку отримання забарвленого скла та емалевих покриттів з заданими параметрами кольору, потребують великої кількості експериментальних досліджень і матеріальних витрат. А відтворити, тим більше прогнозувати колір із відповідними колірними характеристиками, – надзвичайно складна багатопланова задача, навіть якщо відома рецептура скла і покриття, режими їх варки та випалу.

Тому безперечною заслугою здобувача є те, що ним вперше запропоновано за аналізом розташування точок кольору стекол і покриттів на графіку МКО робити прогнози щодо рівноваги, яка встановлюється між забарвлюючими іонно-координаційними комплексами, та впливу складу основного скла й кислотно-основних властивостей на його колір в залежності від виду барвника.

Автоматична візуалізація на графіку МКО колірних точок дослідних матеріалів з використанням створеної комп'ютерної програми COLOUR GLASS дає можливість робити аналіз закономірностей їх забарвлення.

Розроблені склади емалевих стекол для міді широкої палітри кольорів, які не містять Плюмбуму, й технологічні параметри одержання виробів з їх використанням за спрощеною технологією. Оскільки всі емалеві стекла створені на основі одної матричної прозорої емалі, вони мають близькі режими випалу 780 – 820°C, кількість стадій нанесення і випалу емалевих шарів різного кольору знижується з 10-15 до 3-4. До особливих практичних досягнень автора слід віднести створення каталогу зразків кольорів емалевих покриттів. Емалі пройшли випробування та впровадженні в виробництво ювелірних і художніх виробів на підприємствах України і в виробництво ювелірних прикрас і годинників міжнародної компанії «Richemont International SA Varinor SA », м. Делемонт, Швейцарія.

Розроблені емалі господарчо-побутового призначення з обмеженим вмістом Флуору, які мають температуру варки на 100 град, а температуру випалу покриттів з них - на 30 - 50 град нижче, ніж відомі виробничі аналоги, пройшли успішні випробування і окремі з них впроваджені у виробництво емальованого посуду на ТОВ «Новомосковський посуд». Економічний ефект від впровадження становить близько 170 тис. грн.

Вперше для технології емалевих покриттів на сталі розроблено метод колірного моделювання, завдяки чому побудовано колірний трикутник-номограму для виробничої склооснови і пігментів жовтого, червоного, синього та за допомогою якого задається необхідний колір і розраховується необхідне співвідношення пігментів.

Метод колірного моделювання є універсальним і може бути застосований до широкого асортименту силікатних матеріалів: полив по кераміці, кольорових будівельних матеріалів, тощо.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях. Основні наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 38 наукових працях, 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 патентах України на винахід, 12 – у тезах доповідей. У цілому рівень і кількість публікацій та апробації матеріалів дисертації на конференціях повністю відповідають вимогам МОН України.

Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Рижової О.П. складається з анотації двома мовами, вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел, та додатків. Загальний обсяг дисертації складає 274 сторінки, 75 рисунків за

текстом, 53 таблиці за текстом, список використаних літературних джерел на 32 сторінках та 17 додатків на 86 сторінках.

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

В першому розділі наведено аналіз патентної та науково-технічної літератури, що стосується отримання екологічно безпечних емалей широкою колірної гами, сучасного стану виробництва кольорових емалей та контролю їх колірних показників, механізмів забарвлення скла та емалей і факторів, що впливають на формування кольору.

У другому розділі надано основні поняття та визначення, які використовуються в роботі, а також методики дослідження фізико-хімічних властивостей і структури стекл й покриттів та їх колірних характеристик.

В третьому розділі представлено результати досліджень з розробки екологічно безпечних художніх й ювелірних емалей для міді та прогнозування їх колірних характеристик.

Четвертий розділ містить результати досліджень з розробки легкоплавкої титанової емалі, що відповідає вимогам діючих стандартів і визначається суттєвою екологічною безпечністю для навколишнього середовища а покриття з якої випаляються у виробничих умовах при забезпеченні значного ресурсо- й енергозбереження суттєвою екологічною безпечністю для навколишнього середовища.

П'ятий розділ присвячений розробці складів емалевих фрит, що не вміщують Флуор та призначені для отримання яскраво-забарвлених емалевих покриттів на виробах господарчо-побутового призначення.

В шостому розділі представлені результати розробки методу колірного моделювання.

В сьомому розділі наведено результати промислової апробації та впровадження отриманих скломатеріалів.

Висновки до розділів й за результатами роботи сформульовані чітко і виразно та відповідають змісту дисертаційної роботи.

Список використаних джерел достатньо повний і охоплює вітчизняні та зарубіжні публікації із 328 найменувань.

Автореферат відображує основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває внесок здобувача в наукові результати і практичну цінність роботи.

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

1. Дисертантом вирішена дуже складна науково-практична проблема:

отримання склоемалей червоного кольору із застосуванням кадмію сульфоселенидів (розділ 3). Але механізм забарвлення склоемалі під час варки та відповідного покриття під час випалу, на наш погляд, слід було розкрити більш детально.

2. Не зрозуміло, чому дисертантом при розробці методу колірного моделювання (розділ 6) застосовано промислову склофриту 1095, а не власно синтезовані безфлуористі фрити № 16 і 32, призначені для пігментного способу забарвлення.

3. Автор стверджує, що метод колірного моделювання є універсальним і може бути застосований до різних матеріалів(с. 251). Було б доцільним навести приклади експериментальної перевірки даного положення.

4. В підрозділі 5.1(с.189), обґрунтовуючи вимоги до властивостей склооснови для пігментного способу забарвлення покриттів, дисертант наводить занадто широкий інтервал значень для КДВ безпігментних покриттів.

5. Автор відмічає, що введення в склооснову, що не містить Флуор, добавок Ферум і Манган оксидів сприяє зменшенню в'язкості розплаву під час випалу (підрозділ 5.4.1, ст. 202, 213), в той же час значення цієї важливої властивості в дисертації не наведені.

6. В підрозділі 4.3., с.174 автор стверджує, що « MoO_3 є поверхнево-активним оксидом, тому добавки молібден(VI) оксиду до емалі МФ-4 призвели до значного росту показника блиску дослідних покриттів при всіх режимах випалу на 10–15%». По-перше, таке трактування відноситься до непрямих доказів зв'язку згаданих властивостей, по-друге, результати визначення поверхневого натягу експериментальних емалей в роботі відсутні.

7. Автор доволі часто використовує некоректні вислови («дослідний? оксид», «Найбільш оптимальним складом визнано» - с.178), або навіть помилкові формулювання, наприклад, «випал емалі» замість «випал емалевих покриттів», «випалюються емалі» замість «випалюються емалеві покриття»,

Але наведені зауваження принципово не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

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 важливу науково-практичну проблему, суть якої полягає у створенні наукових основ технології екологічно безпечних захисно-декоративних скломалевих покриттів широкої колірної гами по сталі і кольоровим металам, а також принципів регулювання та прогнозування їх колірних характеристик.

Дисертаційна робота за науковим рівнем, новизною, практичною значимістю, достовірністю результатів повністю відповідає вимогам п.п. 9,10,12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567, а її автор - Рижова Ольга Петрівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Офіційний опонент

доктор технічних наук, професор кафедри

технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей

НТУ «ХП», професор

Людмила БРАГІНА

05.02.2020р.

Підпис д.т.н., проф. Л.Брагіної засвідчую:

Вчений секретар НТУ «ХП», д.т.н.,

проф.



Олександр ЗАКОВОРОТНИЙ