

Рецензія

рецензента, к.т.н., доцента Щукіної Людмили Павлівни
на дисертаційну роботу Картишева Сергія Вікторовича
«Великоформатні керамічні плити з підвищеною міцністю», подану на
здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія

1. Актуальність теми

Одним з нових напрямків у світовому та вітчизняному виробництві керамограніту є виготовлення великоформатних тонкорозмірних керамогранітних плит, які використовують як для зовнішнього, так і для внутрішнього оздоблення великих за площею будівельних об'єктів (спортивні і торговельні комплекси, заклади підприємств громадського харчування, медичні заклади тощо). Великий формат плит дозволяє прискорити будівельні роботи, знизити їх матеріалоємність, робить естетичним вигляд самої поверхні, а щільна структура керамічного матеріалу забезпечує високий рівень механічних властивостей, абразивного зносу, стійкості до дії агресивних речовин, температурних впливів. Саме такі особливості великоформатного керамограніту забезпечують стійкий попит на цей вид будівельного матеріалу. В той же час зменшення товщини керамогранітної плити (до 3–6 мм) обов'язково призведе до зниження межі його міцності при згині, що потребує розроблення технологічних прийомів по його зміцненню.

Вітчизняні виробники керамограніту використовують як плавні імпортовані, зазвичай турецькі, польові шпати. Поставки таких плавнів, особливо в нинішніх умовах обмеження морських перевезень, є нестабільними. Це є проблемою для українських підприємств і обумовлює пошук альтернативних вітчизняних плавнів для створення власної сировинної бази. До того ж існуюча технологія виготовлення покриттів для керамограніту включає таку високоенергоємну операцію, як фриткування, що збільшує собівартість продукції.

Актуальним напрямком розвитку технології керамогранітних плит є модифікація їх поверхні для надання їй специфічних властивостей за рахунок використання покриттів, зокрема антибактеріальних. Це дозволить суттєво розширити сферу використання такого керамограніту, застосовувати його як облицювальний матеріал, здатний інгібувати бактерії та мікроорганізми, в медичних закладах і підприємствах громадського харчування.

Все зазначене вище в комплексі обумовлює актуальність дисертаційних досліджень, які спрямовані на встановлення фізико-хімічних закономірностей формування структурно-фазового складу зміцненого керамограніту і антибактеріальних покриттів для нього, розроблення рецептур і технологічних параметрів виготовлення тонко-

розмірних великоформатних плит і покриттів з використанням вітчизняної сировинної бази.

Реалізація технологічних резервів ресурсо- та енергозбереження, а також розширення сфери використання великоформатних керамогранітних плит сприятиме зростанню конкурентоздатності вітчизняної продукції на світовому ринку.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами і темами

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» у рамках прикладної держбюджетної НДР «Розроблення наукових основ ефективного використання енергоносіїв і техногенних ресурсів в технологіях композиційних, керамічних та скло-матеріалів для сучасних технічних об'єктів» (№ ДР 0120U001009, 2020-2021, замовник – Міністерство освіти та науки України, м. Київ), в якій здобувач був виконавцем окремих етапів і співавтором відповідних підрозділів.

3. Аналіз змісту дисертації. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації

Автором в дисертації сформульовані такі формальні ознаки наукової роботи.

Мета роботи – розробка рецептурно-технологічних параметрів отримання високоміцних великоформатних керамогранітних плит з антибактеріальним покриттям.

Об'єкт дослідження – технологія великоформатних керамогранітних плит; принципи отримання і процеси формування антибактеріальних покриттів.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності формування керамограніту композитного типу з високою міцністю на основі альтернативних плавнів; рецептурно-технологічні параметри отримання нефритованих знепрозорених полив для отримання антибактеріальних покриттів для керамогранітних плит.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертації, показаний зв'язок роботи з напрямками досліджень кафедри; сформульовані мета і задачі дослідження; надано характеристику використаних методів досліджень; відзначається наукова новизна роботи та її практичне значення; наводиться інформація про наукові результати та їх практичну цінність; зазначається особистий внесок здобувача у проведенні дослідження, наводиться інформація про апробацію результатів і публікацію основних матеріалів дисертації.

В *першому розділі* визначені тенденції і перспективи використання великоформатних керамогранітних плит, проаналізовані особливості технології в контексті енерго- та ресурсозбереження. Визначено основні фазові складові керамограніту та їх вплив на механічні властивості виробів. Проаналізовані способи отримання керамограніту, зміцненого за рахунок

армучої дії наповнювачів, показана перспективність надання антибактеріальних властивостей поверхні керамогранітних плит та розглянуті теоретичні основи створення антибактеріальних покриттів.

За результатами аналізу сучасних розробок в області технологій керамограніту з покращеними механічними властивостями проаналізовані рецептури керамічних мас, способи боротьби з біозабрудненнями поверхні керамічного матеріалу. Виділені технологічні аспекти, які вимагають подальших досліджень, сформульовані задачі досліджень.

У *другому розділі* подано інформацію про використані сировинні матеріали, методики виготовлення лабораторних зразків. Охарактеризовані методи теоретичних досліджень, а також інструментальні, переважно, стандартизовані методи та обладнання для реалізації експериментів.

У *третьому розділі* проаналізована вибірка промислових зразків різних груп керамограніту на предмет характерних ознак хімічних складів мас і зв'язку «фазовий склад-властивості», на підставі чого розроблено склад керамічної матриці для композиційного керамограніту. Здійснено теоретичну оцінку флюсуючої здатності порід Кіровоградського пегматитового поля та продуктів збагачення лужних каолінів Майдан-Вільського родовища, що визначило їх придатність для використання в керамічних технологіях, які передбачають швидкісний випал виробів.

Розраховані структурні коефіцієнти і технологічні властивості полив, які обумовлюють комплекс заданих експлуатаційних і бактерицидних властивостей покриттів, визначені оксидні композиції, здатні до спрямованої кристалізації сполук бактерицидної дії (ZnO , SnO_2 , TiO_2 , Zn_2SiO_4 , $ZnAl_2O_4$) за температурно-часових умов випалу керамограніту.

В *четвертому розділі* представлені результати експериментальних досліджень з розробки рецептурно-технологічних параметрів отримання композиційного керамограніту з підвищеною міцністю. Обґрунтовано вибір муліто-кремнеземних волокон як армуючого наповнювача та досліджено вплив тривалості подрібнення на дисперсність продуктів помелу волокон. Виготовлені зразки композиційного керамограніту та досліджені їх характеристики спікання і фізико-механічні властивості. Визначено кількість і дисперсність муліто-кремнеземних волокон для забезпечення високої міцності і максимального ступеня спікання керамограніту. За допомогою РФА і скануючої електронної мікроскопії досліджені структура, фазовий склад композиційного керамограніту та їх вплив на властивості.

В *п'ятому розділі* наведені результати експериментальних досліджень в напрямку розробки нефритованих знепрозорених покриттів з антибактеріальною дією методом спрямованої кристалізації фаз із біоцидними властивостями. Проведений аналіз впливу різних біоцидних сполук на життєздатність патогенних мікроорганізмів, їх токсичності для людей і тварин, на підставі чого здійснено обґрунтований вибір конкретних сполук як бактерицидних агентів. Визначені склади полив, які в умовах швидкісного випалу керамограніту за максимальних температур 1150–1200 °С забез-

печують кристалізацію касситериту, рутилу, віллеміту і ганіту, що відіграють роль біоцидів.

Висновки по дисертації чітко сформульовані, повністю висвітлюють отримані результати і відповідають задачам дослідження. За отриманими результатами, наведеними у висновках, вони повністю відповідають вимогам, які висуваються до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Список використаних джерел містить 96 джерел, які є релевантними до предметної галузі. Аналіз літератури проводився з ретроспективою у 15 років. Проаналізована автором наукова література і періодичні видання свідчать про опрацювання автором великої кількості сучасних закордонних джерел.

Додатки до роботи містять: список публікацій здобувача (Додаток А), протокол випробувань антибактеріальної активності покриттів (Додаток Б), довідку про впровадження результатів дисертації (Додаток В). Список публікацій здобувача відповідає актуальним вимогам, що висуваються до дисертаційних робіт доктора філософії.

4. Наукова новизна отриманих результатів

В дисертаційній роботі містяться такі наукові результати, що характеризуються науковою новизною:

- *вперше* автором проведений системний аналіз і узагальнення накопиченого світового досвіду виробництва керамограніту на основі взаємозв'язку фазового складу і властивостей, що дозволило розробити принципи раціонального проектування складів мас для керамогранітних плит різних типів;

- *вперше* на основі теоретичних та експериментальних досліджень кількісних і якісних характеристик плавлення пегматитів Кіровоградського родовища та продуктів збагачення майдан-вільських лужних каолінів обґрунтована і доведена ефективність використання визначених комбінацій даної вітчизняної флюсувальної сировини;

- *вперше* показана доцільність використання муллито-кремнеземних волокон як армуючого наповнювача керамічної матриці, визначені оптимальна кількість і дисперсність добавки, що дозволяють підвищити межу міцності при згині керамогранітних плит на ~30 %;

- *вперше* запропонована та реалізована методологія розробки нефритованих знепрозорених покриттів для керамограніту шляхом спрямованої кристалізації фаз із біоцидними властивостями; визначені оптимальні співвідношення фазоутворюючих оксидів в комбінаціях $ZnO:SnO_2$ та $TiO_2:SnO_2$, які дозволяють в умовах швидкісного випалу за температури 1200 °C отримувати склокристалічні покриття з кристалізацією переважно касситериту, ганіту і віллеміту ($ZnO:SnO_2 = 1:1$), касситериту і рутилу ($TiO_2:SnO_2 = 1:1$), які характеризуються високим рівнем мікротвердості (7800–8000 МПа),

кислотостійкості (~ 99,9 %), термостійкості (10 теплоступнів), а також здатністю інгібувати розмноження патогенних мікроорганізмів на поверхні покриття.

5. Достовірність отриманих результатів і висновків

Теоретичні дослідження, проведені в дисертації, базувались на принципах фізичної хімії силікатів та хімії скла, зокрема – графо-аналітичних розрахунках в системах породоутворюючих оксидів природних плавнів, а також відомих класичних та оригінальних розрахункових методиках оцінки структурного стану скловидних покриттів. Експериментальні дослідження проводились з використанням сучасних повірених приладів і обладнання в лабораторних умовах кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП», Науково-технологічного комплексу «Інститут монокристалів» (м. Харків), лабораторії еколого-токсикологічних досліджень Українського науково-дослідного інституту екологічних проблем (м. Харків), лабораторії ПрАТ «Харківський плитковий завод», Центру колективного користування науковим обладнанням за участю НТУ «ХП» «Матеріалознавство тугоплавких сполук та композитів». Достовірність наукових результатів дисертації також підтверджується використанням стандартизованих методик досліджень та узгодженістю результатів з даними інших дослідників у даній галузі знань.

6. Практична цінність отриманих результатів та рекомендації щодо їх подальшого використання

Практична цінність отриманих в дисертації результатів полягає в наступному.

1) Розроблені в роботі рецептури керамічних мас і технологічні параметри виготовлення композиційного керамограніту забезпечують підвищення межі міцності при згині виробів на ~30 % без істотних змін існуючої виробничої технології в частині послідовності технологічних етапів і обладнання; розроблені склади і технологія виготовлення склокристалічних покриттів з біоцидними властивостями дозволяє повністю виключити високоенергоємну операцію фриткування, що забезпечить суттєве зниження собівартості виробів.

2) Проведені дослідження технологічних властивостей заміників турецьких польових шпатів – пегматитів Кіровоградського пегматитового поля та лужних каолінів Майдан-Вільського родовища, визначені їх раціональні комбінації для використання в технології керамограніту, що сприятиме скороченню імпорту польовошпатових матеріалів для потреб вітчизняних виробників даного виду будівельної кераміки.

3) Розроблені нефритовані антибактеріальні покриття для великоформатних керамогранітних плит здатні пригнічувати розмноження патогенних мікроорганізмів і попереджати розповсюдження інфекцій (підтверджено актом їх випробування в Лабораторії еколого-токсико-

логічних досліджень Українського науково-дослідного інституту екологічних проблем). Такі покриття дозволять розширити сферу використання керамограніту, зокрема як облицювального матеріалу різних приміщень медичних, дитячих, шкільних закладів, а також як матеріалу для облаштування поверхонь кухонних стільниць, кухонних меблів.

4) Теоретичні та практичні результати дисертаційної роботи (нові підходи до пошуку вітчизняної флюсуючої сировини для конкретної керамічної технології, нові способи зміцнення керамограніту, а також технологічні принципи створення нефритованих полив з антибактеріальними властивостями) впроваджені в навчальний процес кафедри «Технологія кераміки, вогнетривів, скла та емалей» НТУ "ХП" і використовуються при викладанні спеціальних дисциплін «Виробництво будівельної і побутової кераміки», «Ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ», «Дослідження процесів формування функціональних ТНСМ», а також при підготовці курсових і випускних робіт бакалаврів і магістрів.

7. Оформлення дисертації, дотримання вимог академічної доброчесності та повнота викладення наукових положень і результатів в опублікованих працях

Оформлення дисертації відповідає актуальним вимогам, затвердженим наказом МОН України від 12.01.2017 № 40. Дисертаційна робота складається з анотацій двома мовами (української та англійської), вступу, п'яти розділів, висновків, списку джерел інформації та трьох додатків. Загальний обсяг дисертації становить 155 сторінок; в тексті містяться 43 рисунки (в тому числі 6 рисунків на 5-ти окремих аркушах), 33 таблиці по тексту, список джерел з 96 найменувань на 10 сторінках і додатки на 8 сторінках.

Перевірка дисертаційної роботи на академічну доброчесність (академічний плагіат) з використанням платформи Unicheck на основі документів із мережі Інтернет показала 6,53 % схожості, які переважно представлені стандартними назвами обладнання, методик, назв конференцій. Використання в тексті результатів інших науковців супроводжується посиланнями на відповідні джерела.

Всі положення та наукові результати дисертації опубліковані в достатній мірі. Основні матеріали роботи опубліковані у 15 наукових працях, в тому числі: 4 статтях (1 – у закордонному виданні, що індексується наукометричною БД Scopus, 3 - у науковому фаховому виданні України категорії Б) і 11 тезах доповідей на наукових конференціях різного рівня.

Усі публікації містять результати роботи автора на окремих етапах дисертаційного дослідження та відображають основні її положення та висновки. Особистий внесок здобувача в опубліковані у співавторстві наукові праці відображений у вступі дисертації.

8. Недоліки та зауваження по дисертаційній роботі

1) В літературному огляді (п.п.1.5.1, с. 36, рис. 1.10) зазначено, що існують різні стратегії надання антибактеріальних властивостей поверхням виробів: використання стеричного ефекту, електростатичного ефекту, контактної взаємодії та вивільнення бактерициду з матеріалу. З тексту дисертації незрозуміло, використання якої саме стратегії дозволило автору отримати покриття з пролонгованою антибактеріальною дією. Це бажано було б висвітлити в роботі.

2) Для зміцнення керамограніту дисертант використовує принцип створення композиційних матеріалів із введенням в керамічну матрицю армуючого наповнювача у вигляді муліто-кремнеземних волокон. Доцільно було б дослідити можливість використання більш дешевих волокон (мінеральної вати, відходів виробництва шлаковати), що, на мій погляд, збагатило б експеримент в технологічному сенсі.

3) Відомо, що вітчизняні пегматити зазвичай засмічені фемічними мінералами, наприклад, біотитом. Рекомендуючи використання пегматитів, автор мав би передбачити наслідки цього, зокрема, можливу появу дефектів на виробках. В роботі відсутні дані стосовно дефектів на зразках, що заважає зрозуміти, чи виникне така проблема на виробництві.

4) Незважаючи на логічність і достатню повноту викладу матеріалу, в тексті дисертації не вистачає інформації стосовно техніко-економічного аналізу переваг та недоліків розробленого керамограніту з антибактеріальними покриттями у порівнянні з існуючими аналогами.

5) В тексті дисертації виявлені неточності, які заважають сприймати матеріал однозначно. До прикладу, автор всюди пише «міцність» або «механічна міцність», не зазначаючи про яку саме межу міцності йде мова. Заважає сприйняттю інформації надмірне використання автором в розділі 5 спеціальної медико-біологічної термінології. Окрім цього, є пересиченість окремих розділів зайвою, на мою думку, інформацією. Так, у другому розділі автор детально описує деякі методики визначення властивостей керамічних матеріалів, хоча вони є стандартизованими.

9. Висновки

Дисертаційна робота є закінченою науково-дослідною працею, що вирішує актуальну науково-прикладну задачу розробки рецептур і технологічних параметрів отримання композиційного керамограніту з підвищеною механічною міцністю для виробництва великоформатних плит з антибактеріальними покриттями. Дисертація містить достовірні та науково обґрунтовані результати, які отримані з використанням комплексу сучасних методів теоретичних та експериментальних досліджень при визначенні властивостей матеріалів та їх структури, а також методів математичної статистики при розробці рецептурно-технологічних параметрів виробництва керамограніту. Теоретичні і практичні результати роботи мають важливе значення для галузі знань 16 «Хімічна інженерія та біоінженерія», тема і

зміст роботи відповідають спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Враховуючи актуальність теми дисертації, наукову новизну отриманих результатів та їх практичну цінність, вважаю, що дисертаційна робота Картишева Сергія Вікторовича «Великоформатні керамічні плити з підвищеною міцністю» відповідає вимогам пунктів 6, 7, 8, 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» від 12.01.2022 р. № 44 та вимогам до оформлення дисертації згідно з наказом МОН України від 12.01.2017 № 40, а сам автор, Картишев Сергій Вікторович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Рецензент – професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»,
к.т.н., доцент



Людмила ЩУКІНА

