

ОТЗЫВ
официального оппонента Солицева Станислава Сергеевича
на диссертационную работу
Фанда Анны Юрьевны
на тему: «Стекловидные и стеклокристаллические эмалевые покрытия для
стальных облицовочных панелей», представленную к защите на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности
2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность диссертационной работы.

В настоящее время при строительстве новых и реконструкции старых зданий и сооружений существует потребность в современных облицовочных материалах, позволяющих оперативно производить их монтаж и значительно повышать эксплуатационную надежность их поверхности. Одними из таких наиболее перспективных материалов являются стальные облицовочные панели со стеклоэмалевыми наружными покрытиями, которые характеризуются высокими показателями технико-эксплуатационных и антивандальных свойств. Однако в нашей стране практически отсутствуют разработки в области синтеза составов и технологии получения таких покрытий, отличающихся полностью бездефектным формированием при минимально возможной толщине покрытия для минимизации величины напряжений в системе сталь – эмаль. Поэтому исследования в области закономерностей синтеза атмосферостойких и антивандальных эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей являются весьма актуальными.

Структура и содержание работы.

Для отзыва представлена диссертационная работа, выполненная на 178 страниц машинописного текста, состоящая из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, содержащего 152 наименования, 1 приложения, 43 таблицы и 48 рисунков, а также – автореферат диссертации на 21 странице.

Во введении соискателем обоснована актуальность выбранной темы исследований, определены цель и задачи исследования, сформулирована научная новизна диссертационной работы, теоретическая и практическая значимость, приведены методы исследований, оценка достоверности полученных результатов и апробация результатов исследований, личный вклад, структура и объем работы автора.

В первой главе приведен анализ рынка производителей стальных облицовочных панелей с эмалевым покрытием. Отмечены основные требования применяемые при эксплуатации стальных облицовочных панелей с внешним эмалевым покрытием. Подобран наиболее оптимальный состав металла, позволяющий получать на его поверхности бездефектное формирование эмалевого покрытия. Показаны нормативные документы и описаны требования, предъявляющиеся к эмалевым покрытиям. Рассмотрены

механизмы глушения и окрашивания покровных эмалей для стальных облицовочных панелей.

Во второй главе произведено описание технологических стадий получения эмалевых покрытий на стальных образцах, рассмотрены используемые в работе методики исследований по определению физико-химических и эстетико-потребительских свойств фритт и эмалевых покрытий.

В третьей главе определены области стеклообразования и построена диаграмма составов. Приведены сведения в области разработки новых составов стекловидных и стеклокристаллических эмалевых покрытий с различными свойствами для защиты стальных облицовочных панелей. Синтезировано и подобрано грунтовое покрытие для марки стали, подходящей для производства облицовочных панелей. Выявлены закономерности стеклообразования, позволяющие синтезировать эмалевые покрытия, характеризующиеся достаточными значениями структурных показателей. Установлено количество модифицирующей комбинированной добавки для улучшения бездефектного формирования эмалевых покрытий при их минимальной толщине. Показана и описана схема температурно-временной трансформации покрытия на стали.

В четвертой главе приведена разработка цветных эмалевых покрытий на основе синтезированных модифицированных белой и прозрачной эмалей и выполнены исследования их фазовых составов. Описана разработанная методология оценки антивандальных свойств таких как: стойкость к механическому воздействию, к нанесению и последующему удалению «граффити», огнестойкость и светостойкость.

В пятой главе приведена опытно-промышленная апробация разработанных эмалевых покрытий, проводившаяся в производственных условиях, по результатам которой установлено, что данные разработанные составы белой и прозрачной эмали могут использоваться для производства стальных антивандальных облицовочных панелей с внешним эмалевым покрытием, удовлетворяющих требованиям нормативной документации.

Заключение диссертационной работы включает итоги и результаты выполненного исследования, рекомендации и перспективы дальнейших исследований.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна.

Обоснованность сформулированных научных положений и выводов, полученных соискателем, основывается на корректности использованных в работе экспериментальных методик, согласованности данных эксперимента и строгих научных выводах.

Проведенные исследования отличаются новизной, а достоверность результатов исследований подтверждается их соответствием опубликованным в научной литературе данным и корректно принятыми

допущениями. Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора.

Результаты диссертационной работы изложены в 18 научных работах, в том числе: 6 – в изданиях, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз данных, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России; 2 – в иных зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science; 2 – патента РФ на изобретение.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Научная новизна

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы были получены новые научные данные, заключающиеся в следующем:

– Установлены области и закономерности стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_x\text{O}_y$, в которой могут быть синтезированы эмалевые покрытия, характеризующиеся значениями структурных показателей $\psi_{\text{в}}$, $f_{\text{Si},\text{B},\text{Al}}$, обеспечивающими формирование единого алюмоборокремнекислородного каркаса с высокой степенью связанности и их заданные технологические и технико-эксплуатационные свойства и разработаны новые составы эмалевых покрытий с высокой атмосферной стойкостью, что позволяет эксплуатировать эмалированные облицовочные панели в широком температурном диапазоне (перепады температур от -30 до $+450$ °C, влажность до 99 %, солевой туман).

– Установлена зависимость влияния количества и соотношения основных оксидов в составе эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей на их склонность к дефектообразованию и выявлено, что оптимальное соотношение стеклообразователей $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ для белых покровных эмалей – 3,2–3,6, для прозрачных покровных – 3,0–4,4, а соотношение модификаторов $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ для белых покровных эмалей 1,6–1,9, для прозрачных покровных – 11,5–15,0, что способствует формированию более прочных связей аморфной стеклообразной структуры, обеспечивающей оптимальные вязкостные характеристики расплава.

– Установлены закономерности влияния комплексной модифицирующей добавки ($\text{K}_2\text{O}=0,6(0,4)\cdot\text{R}_2\text{O}$ и $\text{MoO}_3=0,1$ %), снижающей поверхностное натяжение расплавов эмалевых покрытий в процессе их формирования на загруженной стальной основе при обжиге, что способствует образованию высокополяризованных катионов K^+ и комплексов анионов $[\text{MoO}_4]^{2-}$, действие которых в поверхностном слое расплава стекла направлено на уменьшение площади его поверхности, что обеспечивает бездефектное формирование покровных эмалей.

Теоретическая и практическая значимость работы.

– Соискателем установлены физико-химические закономерности стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_x\text{O}_y$ для получения эмалевых покрытий путем варьирования значений показателей связанности

алюмоборокремнекислородного каркаса и установлено, что их значения должны лежать в диапазоне $\psi_B = 1,18\text{--}1,40$, $f_{Si,B,Al} = 0,38\text{--}0,40$ для белых и $\psi_B = 1,06\text{--}1,56$, $f_{Si,B,Al} = 0,46\text{--}0,48$ – для прозрачных эмалей.

– Выявлены закономерности модификации составов с целью предотвращения дефектообразования посредством изменения поверхностной активности силикатных расплавов частичной заменой R_2O оксидом калия в количестве 30 % в грунтовом покрытии Г1.4, 60 и 40 % в покровных Б4 и П2 соответственно, а также введением поверхностно-активного иона молибдена в количестве 0,1 %, что позволяет получать качественные эмалевые покрытия для стальных облицовочных панелей с высокой атмосферостойкостью.

– Установлены особенности физико-химических процессов, происходящих при формировании грунтовых и покровных эмалей на стали и микро- и макроструктура системы сталь–эмаль, обеспечивающие прочное сцепление субстрата и покрытия, а также зависимость влияния температурно-временного режима обжига эмалевых покрытий на их структуру и свойства.

– Разработаны составы грунтовых стеклоэмалевых покрытий в стеклообразной системе $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-R_xO_y$ с разной степенью тугоплавкости и высокой прочностью сцепления в системе сталь–эмаль. Выявлен состав комбинированного грунтового покрытия состава КГЭ-40-30-30, мас.%: SiO_2 43,1; B_2O_3 20,4; Al_2O_3 5,9; Na_2O 19,8; TiO_2 0,6; CaF_2 7,4; MnO_2 0,3; Co_2O_3 0,7; NiO 1,8 с интервалом обжига $810\text{--}860\text{ }^{\circ}C$, ТКЛР $109,92 \cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$, толщиной 0,10–0,15 мм, прочностью сцепления 4–5 баллов и растекаемостью 61 мм.

– Разработаны две серии покровных эмалей в стеклообразной системе $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-R_xO_y$ для защиты стальных облицовочных панелей и выявлены оптимальные Б4 (белая) и П2 (прозрачная), характеризующиеся следующими свойствами: ТКЛР – $96,28; 102,73 \cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$; растекаемость – 47; 48 мм; 4 %-ой уксусной кислоте – класс А; ударная прочность – 0,39 (0,04) Дж ($kg\cdot m$); водостойкость – 0,50; 0,49 g/m^2 сут; стойкость к водяному пару – 1,30; 1,28 g/m^2 сут; термическая стойкость – нет дефектов после двух циклов испытания.

– Разработаны 9 составов эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей различных цветов и оттенков с показателями цвета RGB: пастельно-бирюзовый (127; 181; 181), темный хаки (189; 183; 107), зеленый папоротник (79; 121; 76), миндаль Крайола (234; 221; 796), папоротник Крайола (135; 190; 114), нарцисово-желтый (220; 157; 0), миртовый (33; 66; 30), дынно-желтый (244; 165; 0), шафраново-желтый (248; 205; 68) для разнообразия внешнего облика зданий и сооружения в зависимости от их сферы использования.

– Предложена методика оценки антивандальных свойств облицовочных панелей с различными покрытиями, заключающаяся в определении таких параметров как: устойчивость к механическому воздействию, к нанесению и последующему удалению «граффити», огнестойкость, светостойкость.

Замечания по содержанию и оформлению диссертационной работы:

1. В диссертации не представлены фотографии стальных облицовочных панелей с эмалевыми покрытиями.
2. Каждый из трёх пунктов раздела «Научная новизна» сформулирован в одно предложение, что крайне затрудняет их восприятие.
3. В целях работы, п. 2 раздела «Теоретическая и практическая значимость» а также в «Положениях, выносимых на защиту» указывается на высокую атмосферостойкость получаемых в диссертации эмалевых покрытий. В таблицах 3.11 на стр. 97 и в таблице 3.16 на стр. 110 диссертации указано, что разработанные покрытия являются атмосферостойкими по ГОСТ 9.401-2018.

ГОСТ 9.401-2018 предусматривает проведение испытаний по оценке климатической стойкости лакокрасочных покрытий для установления предполагаемого срока службы лакокрасочного покрытия. В данной работе не определен срок службы разработанных покрытий, также не обозначены условия эксплуатации по ГОСТ 9.104 и тип атмосферы по ГОСТ 15150. Не указаны методики испытаний покрытий по воздействию влажности до 99 %, перепадов температур от – 30 до + 450 °C, солевого тумана, также не представлены результаты испытаний после указанных воздействующих факторов.

4. В таблице 1.2, стр. 18 представлены данные об абразивостойкости и стойкости к истиранию различный покрытий. Рекомендуется провести данные испытания разработанных в диссертации эмалевых покрытий в ходе дальнейших исследований.

5. Обоснование выбора толщины разрабатываемых эмалевых покрытий для стальной облицовочной панели (строки 3, 12 таблицы 1.5, стр. 25) требованиями ГОСТ 24788-2018 для стальной хозяйственной эмалированной посуды некорректно.

6. Не приводится расчёт данных, представленных на рисунках 3.10 и 3.11, стр. 98.

7. Не раскрыто влияние типа и массовой доли вводимых пигментов на основные свойства эмалевых покрытий.

8. На рис. 3.20 стр. 123 отсутствуют увеличения на микроструктурах.

Отмеченные вопросы и замечания не снижают общее положительное мнение о диссертационной работе Фанда А.Ю., представленной на отзыв.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней

Диссертация Фанда Анны Юрьевны представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи о закономерностях синтеза и механизма бездефектного формирования атмосферостойких покровных стекловидных и стеклокристаллических эмалевых покрытий для стали в процессе

высокотемпературного обжига, влияющих на физико-химические свойства и срок эксплуатации облицовочных панелей, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний – химической технологии стекла. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации обоснованы в полной мере.

В связи с вышеизложенным считаю, что диссертационная работа на тему: «Стекловидные и стеклокристаллические эмалевые покрытия для стальных облицовочных панелей» соответствует критериям пп. 9, 10, 11, 12, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции с дополнениями и изменениями), предъявляемым к работе, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор, Фанда Анна Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук (специальность
05.17.11 – «Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических
материалов»), профессор, советник
генерального директора ФГУП
«Всероссийский научно-
исследовательский институт
авиационных материалов»
Национального исследовательского
центра «Курчатовский институт» (НИЦ
«Курчатовский институт» - ВИАМ)



Солнцев Станислав Сергеевич

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ), 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17.
Тел. (499) 261-86-77, e-mail: admin@viam.ru

Личную подпись официального оппонента С.С. Солнцева заверяю.

Ученый секретарь ученого совета

к.т.н., доцент

«15» марта 2024 г.



Д.С. Свириденко