ОТЗЫВ

официального оппонента кандидата технических наук, доцента

Онищука Виктора Ивановича

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

Для отзыва были представлены:

– диссертационная работа, состоящая из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, содержащего 152 наименования, 1 приложения; объем работы 178 страниц машинописного текста с 43 таблицами и 48 рисунками;

– автореферат диссертации на 21 странице.

Актуальность темы диссертационной работы

Среди широкой номенклатуры облицовочных строительных материалов одним из перспективных видов являются стеклоэмалевые панели, сочетающие в себе такие преимущества, как простота и высокая скорость их монтажа, способность выдерживать различные нагрузки без хрупких разрушений, высокие эстетические показатели, обеспечивающие создание индивидуального облика зданиям и сооружениям, длительные сроки их эксплуатации, а также относительно небольшие затраты на их производство.

Указанные свойства в своей совокупности должны обеспечить таким облицовочным материалам высокую востребованность, особенно в настоящее время, когда в стране, и, в частности, в ряде приграничных областей России и в ее новых регионах активно используются технологии быстровозводимых зданий и сооружений жилого и промышленного фонда, или ремонта частично пострадавших или разрушенных, что сегодня является крайне актуальным.

Не менее важным и своевременным является предложенные в диссертационной работе решения, в определенной мере обеспечивающие достижение технологического суверенитета в области создания отечественных составов фритт и рецептов шихт – основы для получения эмалированных декоративных панелей строительного назначения.

Приведенные аргументы позволяют говорить о высокой степени актуальности решений, содержащих не только научную новизну, но и практическую значимость, заключающуюся в разработке технологических решений для производства высококачественных отечественных эмалированных декоративно-облицовочных стальных панелей.

Общая характеристика работы

Во введении соискателем обоснована актуальность темы диссертационной работы, определена степень разработанности данной темы, сформулированы цель и задачи работы, отмечена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология, методы и объекты исследования, определены положения, выносимые на защиту, показана достоверность результатов исследований, опытно-промышленная апробация результатов исследований.

В первой главе приведен анализ предметной области, обеспечивающий достаточно полное представление о существующих на данный момент времени облицовочных панелей, рассмотрены различные виды покрытий, предложена марка малоуглеродистой стали российского производства для стальных облицовочных панелей и представлены их характеристики. Рассмотрены различные механизмы глушения покровных эмалей и выявлен наиболее интенсивный для обеспечения непрозрачности в тонком слое. На основании проведенного анализа источников установлено необходимость разработки стекловидных и стеклокристаллических эмалевых покрытий для стальных облицовочных эмалированных панелей.

Во второй главе приведены характеристики используемых сырьевых материалов, описаны процесс синтеза эмалевых покрытий и методики проведения экспериментов.

В третьей главе приведена разработка составов стекловидных и стеклокристаллических грунтовых, покровных белых и прозрачных эмалевых покрытий. Показана положительная роль частичной замены ионов щелочных металлов с натрия на калий в составе эмалевых фритт и введение поверхностно-активного комплексного аниона $[MoO_4]^{2-}$ на помол в шликерную суспензию для бездефектного формирования эмалевых покрытий на стальной подложке.

В четвертой главе соискателем приводится разработка стекловидных и стеклокристаллических эмалевых покрытий различных цветов и методики оценки антивандальных свойств эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей таких как: твердость, стойкость к удалению «граффити», огнестойкость и светостойкость.

В пятой главе приведена опытно-промышленная апробация разработанных эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей, по результатам которых определены их физико-химические и эстетико-потребительские свойства.

В **заключении** представлены обобщенные выводы диссертационного исследования, рекомендации и перспективы дальнейших исследований.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения, выводы и рекомендации сформулированы на основании полученных экспериментальных результатов с использованием современных оригинальных и традиционных методов исследования, не противоречат результатам изысканий других авторов и согласуются с научными представлениями в области синтеза стекловидных и стеклокристаллических эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей.

Новизна научных положений, выводов и рекомендации диссертационной работы заключается в следующем:

Автором установлены области и закономерности стеклообразования в системе $Na_2O–B_2O_3–Al_2O_3–SiO_2–R_xO_y$, в которой могут быть синтезированы эмалевые покрытия, характеризующиеся значениями структурных показателей ψ_B, $f_{Si,B,Al}$, 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 °С, 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 SiO_2/B_2O_3 для белых покровных эмалей – 3,2–3,6, для прозрачных покровных – 3,0–4,4, а соотношение модификаторов Na_2O/K_2O 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 (K_2O=0,6(0,4)·R_2O и MoO_3=0,1 %), снижающей поверхностное натяжение расплавов эмалевых покрытий в процессе их формирования на загрунтованной стальной основе при обжиге, что способствует образованию высокополяризованных катионов K^+ и комплексов анионов $[MoO_4]^{2-}$, действие которых в поверхностном слое расплава стекла направлено на уменьшение площади его поверхности, что обеспечивает бездефектное формирование покровных эмалей.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Определены физико-химические закономерности, обеспечивающие устойчивое стеклообразование в системе $Na_2O–B_2O_3–Al_2O_3–SiO_2–R_xO_y$ для получения эмалевых покрытий путем варьирования значений показателей связанности алюмоборокремнекислородного каркаса и установлено, что их значения должны лежать в диапазоне ψ_B = 1,18–1,40, $f_{Si,B,Al}$ = 0,38–0,40 для белых и ψ_B = 1,06–1,56, $f_{Si,B,Al}$ = 0,46–0,48 – для прозрачных эмалей.

2. 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.

3. 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.

4. 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 составаКГЭ-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 810–860 °С, ТКЛР $109{,}92 \cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$, толщиной 0,10–0,15 мм, прочностью сцепления 4–5 баллов и растекаемостью 61 мм.

5. 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; $102{,}73 \cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$; растекаемость – 47; 48 мм; 4 %-ой уксусной кислоте – класс А; ударная прочность – 0,39 (0,04) Дж (кгс·м); водостойкость – 0,50; 0,49 г/м^{2}сут; стойкость к водяному пару – 1,30; 1,28 г/м^{2}сут; термическая стойкость – нет дефектов после двух циклов испытания.

6. 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), нарциссово-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.

7. Предложена методикаоценки антивандальных свойствоблицовочных панелей с различными покрытиями, заключающаяся вопределении таких параметров как: устойчивость к механическому воздействию, к нанесению и последующему удалению «граффити», огнестойкость, светостойкость.

Достоверность результатов обеспечивается большим объемом экспериментальных методов исследований по определению свойств материалов, выполненных с привлечением современных методов исследования как стандартных, так и специально разработанных. Результаты, выводы и заключение основывались на достаточном количестве проведенных исследований, а также соответствием результатов современному уровню знаний в исследуемой области науки представленным в публикациях других ученых.

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.

При ознакомлении с материалами диссертационной работы Фанда А.Ю. возникли следующие вопросы и замечания:

1.Объем главы 1 составляет более 30% от объема общего текса диссертационной работы, что выходит за рамки рекомендованных значений.

2. Не совсем логичным является представление результатов, полученных при выполнении диссертационной работы, когда в главе 3, п. 3.1 «Разработка составов грунтовых и покровных эмалей» приводятся данные по моделированию составов фритт, составов шликеров, образцов эмалированных подложек и в конце этого подраздела, эксплуатационных свойств эмалевых покрытий. А затем, как бы вдогонку появляется раздел 3.2. Теоретические основы синтеза эмалевых фритт, в котором представляются описание основ синтеза

3. В заключении п. 3.1 «Разработка составов грунтовых и покровных эмалей» (стр.99) указано, что «… для снижения значения поверхностного натяжения расплава необходимо модифицировать составы Б4 и П2 посредством введения ПАВ», хотя в этом разделе ни указаны значения поверхностного натяжения ни одного из составов и каким образом они определялись, равно как и не сделан вывод о том, а что определяет необходимость корректировки составов – химический состав фритты или состав шликера, в который вводятся добавки на помол: огнеупорная глина Владимирского месторождения и электролиты ($NaNO_3$ и KCl)?

4. В п. 3.2. Теоретические основы синтеза эмалевых фритт приведены данные об определении структурных параметров разработанных составов фритт, а также приведена известная схема процессов, протекающих при синтезе натрийборосиликатных стекол (стр. 99-100). Но на стр. 99 указано: «…Так как разработанные покрытия синтезированы в системе $Na_2O–B_2O_3–Al_2O_3–SiO_2$, приведенная схема не может полностью описывать процесс стеклообразования, т.к. Al_2O_3 является тугоплавким оксидом и, при определенных условиях, выступает в качестве стеклообразователя, что повлияет на изменение

схемы температурной трансформации шихты в стекло в такой системе. В данной ситуации уместней было бы провести исследования этих процессов методом ДТА, и полученные данные претендовали бы на научную новизну.

5. В главе 4 п.4.1 «Синтез цветных эмалевых покрытий и изучение их свойств в зависимости от состава» на стр. 132 указано «…приготавливали эмалевые шликера в соответствии с видом и количеством пигмента», а в табл. 4.1 (с. 133) приведены данные о виде и количестве красителей, вводимых в состав шликера, за исключением K2Gr2O7, в оксидном виде,. Как известно, такие металлы как празеодим (Pr), хром (Gr), ванадий (V) могут образовывать соединения с различной степенью валентности, а медь (Cu), которая также использовала в качестве красителя в виде закиси (Cu_2O), в восстановительной среде может выделяться в виде частичек «коллоидной» меди, придавая стеклу красный цвет, т.н. «медный рубин». Если бы в данном разделе были приведенные данные о возможности изменения цвета эмалевых покрытий путем изменения ОВП шихт, работа от этого только бы выиграла.

Следует отметить, что высказанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку диссертации Фанда А.Ю.

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

Диссертация **Фанда Анны Юрьевны** является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, в которой содержится **решение научной задачи**, заключающееся в закономерностях синтеза и механизма бездефектного формирования атмосферостойких покровных стекловидных и стеклокристаллических эмалевых покрытий для стали в процессе высокотемпературного обжига, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний.

Учитывая актуальность исследуемых вопросов, научную новизну, теоретическую и практическую значимость полученных результатов, считаю, что

диссертационная работа на тему: «Стекловидные и стеклокристаллические эмалевые покрытия для стальных облицовочных панелей» соответствует критериям (пп. 9–14) «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата 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:

Кандидат технических наук (специальность 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»), доцент, профессор кафедры «Технология стекла и керамики» ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Онищук Виктор Иванович

«21» марта 2024 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46,у.к. 2, каб. 223. Тел. (4722) 55-86-18, e-mail: v.onishchuk@mail.ru

Личную подпись официального оппонента В.И. Онищука заверяю.

Проректор по научной и инновационной деятельности Т.М. Давыденко