

УТВЕРЖДАЮ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Белгородский государственный
технологический университет им. В.Г. Шухова»

Первый проректор, д.т.н., профессор

Шаповалов Н. А.

« 8 » декабря 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Конон Марины Юрьевны

**«Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ »,**

представленную к защите на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Актуальность темы диссертационного исследования М. Ю. Конон обусловлена перспективностью применения железосодержащих натриевоборосиликатных стекол для создания широкого круга современных материалов, например, полупроводниковых волокон, стеклянных эмалей, матриц для захоронения радиоактивных отходов, материалов для медицины, для получения пористых магнитных матриц, как базовой составляющей композитных материалов – мультиферроиков и т.д. Для успешного синтеза многих из перечисленных материалов сведения о наличии фазового разделения в этих стеклах и об их ликвационной структуре являются принципиально важными.

Диссертационная работа Конон М. Ю. посвящена исследованию фазового разделения в стеклообразующей системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ путем изучения физико-химических свойств этих стекол с введением Fe_2O_3 в количестве от 0.3 до 10 мол. % и морфологии ликвационных фаз в зависимости от режима тепловой обработки указанных стекол в интервале температур 550–700 °С. Автором показана возможность применения метода дилатометрии для установления факта наличия или отсутствия фазового разделения в четырехкомпонентных системах на примере $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Результаты, полученные в диссертации Конон М. Ю., могут найти применение для построения фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-$

$B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$, что обусловит научно-обоснованный выбор составов для синтеза практических материалов на ее основе. В связи с этим диссертационное исследование М. Ю. Конон является актуальным и имеет теоретическое и практическое значение.

Основные научные результаты, полученные автором, и их новизна

Целью диссертационной работы М. Ю. Конон явилось изучение фазового разделения в стеклах системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ и установление закономерностей «состав – структура – свойство» с применением комплекса современных физико-химических методов.

Для достижения указанной цели автором были поставлены и успешно решены конкретные задачи, в результате чего была очерчена граница области ликвации в системе $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ в разрезе 70 мол. % SiO_2 для температуры 550 °С, а также определены типы ликвационных структур и кристаллические фазы, формирующиеся в этих стеклах. Установлены закономерности изменения свойств эти стекол в зависимости от их состава и режима тепловой обработки.

В итоге выполнения диссертационного исследования М.Ю. Конон впервые получены следующие основные научные результаты:

- Установлено, что в синтезированных стеклах системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ в результате тепловой обработки формируются четыре типа ликвационной структуры: двухфазная с взаимопроникающими фазами (в разрезе 8 мол. % Na_2O), двухфазная капельно-канальная, двухфазная капельно-матричная и однофазная (больше 10 мол. % Na_2O) в зависимости от состава стекла. Обнаружено, что железосодержащие стекла с 10 мол. % Na_2O и более являются однофазными при всех использованных режимах термообработки, что коррелирует с литературными данными для трехкомпонентной натриевоборосиликатной системы.
- Показано, что в зависимости от состава и режима тепловой обработки в железосодержащих натриевоборосиликатных стеклах исследованных составов формируются кристаллические фазы Fe_3O_4 , $FeSiO_3$ и $\beta-Fe_2O_3$, причем последняя только в стекле с равным содержанием Na_2O и Fe_2O_3 , составляющим 4 мол. % и молярным соотношением $[SiO_2] / [B_2O_3] \approx 3.5$.
- Обнаружено, что в стеклах с постоянным содержанием Na_2O , равным 8 мол. %, при содержании Fe_2O_3 от 4 до 8 мол. %, термообработанных при 700°С в течение 2 ч формируется кристобалит.
- Впервые очерчены границы области ликвации для температуры 550 °С в четырехкомпонентной системе $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ в разрезе 70 мол. % SiO_2 .
- Установлена закономерность повышения T_g в пределах 450÷560 °С при увеличении молярного отношения Na_2O/B_2O_3 от 0.18 до 0.95 в стеклах с одинаковым содержанием Fe_2O_3 (2, 4, 6 и 10 мол. %) при всех температурах тепловой обработки.
- Впервые исследована электропроводность железосодержащих НБС стекол изученных составов в области ликвации и выявлено, что основной вклад в

электропроводность вносит ионная проводимость. Значения энергии активации электропроводности лежат в пределах $0.92 \div 1.30$ эВ.

- Показано, что химическая устойчивость железосодержащих НБС стекол исследованных составов в разрезе 70 мол. % SiO_2 к водному раствору соляной кислоты увеличивается с ростом содержания Fe_2O_3 .
- Установлено, что составы железосодержащих НБС стекол (мол. %) $8\text{Na}_2\text{O} \cdot (21.70 \div 18)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot (0.3 \div 4)\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, термообработанных при 550°C , пригодны для получения пористых стекол с наноразмерными порами (диаметр пор $3\text{--}14$ нм).
- Впервые определены составы пористых стекол, полученных из двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол, содержащих от 0.3 до 4 мол. % Fe_2O_3 , термообработанных при температуре 550°C в течение 144 ч.
- Доказана применимость критерия фазового разделения в оксидных стеклообразующих системах по характеристическим дилатометрическим температурам для стекол системы $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$, содержащих 60 или 70 мол. % SiO_2 с добавлением четвертого компонента (Fe_2O_3 или K_2O). Границы температурных интервалов $\Delta T = (T_{\text{н.д.}} - T_{\text{г}})$ существования разного типа структур составляют: для двухфазной – больше 100°C , для однофазных – меньше 65°C . Стекла с разностью ΔT в интервале $65 \div 100^\circ\text{C}$ могут быть как двухфазными, так и однофазными.
- Очерчены границы области ликвации в четырехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{K}_2\text{O}$ в разрезе 60 мол. % SiO_2 для температуры 550°C .

Степень обоснованности научных положений, результатов и выводов

Достоверность и обоснованность полученных в работе данных определяется использованием известных современных физико-химических методов исследований, корректным использованием современного научного оборудования и воспроизводимости результатов.

Теоретическая и практическая значимость полученных автором результатов

Теоретическая значимость результатов выполненного исследования обусловлена тем, что автором изучено и описано влияние состава (содержание Fe_2O_3 , молярное соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$) и тепловой обработки на физико-химические свойства (дилатометрические характеристические температуры, электропроводность, химическую устойчивость, вязкость) стекол системы $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3$ в разрезе 70 мол. % SiO_2 . Впервые очерчена граница области ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3$ в разрезе 70 мол. % SiO_2 для температуры 550°C , а также определены типы ликвационных структур и кристаллические фазы, формирующиеся в этих стеклах.

Практическая значимость работы заключается в том, что найденные закономерности дают возможность определять наличие или отсутствие фазового разделения в стеклах, не проводя трудоемких исследований методом просвечивающей электронной микроскопии, а

оценивая интервал $\Delta T = (T_{н.д.} - T_g)$. Используя построенную область ликвации на диаграмме состояния четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, можно прогнозировать составы стекол, пригодных для создания пористых стекол. Полученная информация о границах области ликвации, а также температурах стеклования и составах пористых стекол, является необходимой основой для дальнейшего построения положения конодных плоскостей на диаграмме состояния четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Оформление диссертации, публикации и апробация

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка использованных литературных источников. Материал изложен на 139 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков и 26 таблиц. Работа написана логичным, доступным для понимания языком и оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ.

Во Введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, защищаемые положения, дана авторская оценка научной новизны и практической значимости полученных результатов и приведены сведения об апробации работы.

В Первой главе приведен литературный обзор по выбранной тематике, в котором подробно изложены общие понятия и современные представления о ликвации в стеклообразующей системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, рассмотрено влияние различных факторов на физико-химические свойства, а именно дилатометрические характеристики, электропроводность и химическую устойчивость стекол этой системы. Особое внимание уделено использованию метода дилатометрии для получения информации о фазовом разделении в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Изложены принципы получения пористых стекол и кварцoidных стекол на их основе. Обобщена информация о валентно-координационном состоянии катионов железа в боратных, силикатных и боросиликатных стеклах, а также отражено влияние оксидов железа на ликвацию, кристаллизацию и структурно-чувствительные свойства (электропроводность, дилатометрические характеристики, химическую устойчивость, вязкость) железосодержащих стекол различных систем. Особенное внимание уделено особенностям влияния Fe_2O_3 на ликвацию, кристаллизацию и свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Подробно описаны перспективы применения однофазных и двухфазных стекол этой системы и обоснована необходимость проведения систематического исследования двухфазных стекол этой системы в рамках диссертационной работы.

Вторая глава посвящена методической части работы. Автор приводит необходимые сведения об объектах и методах их исследования.

Экспериментальные данные, полученные в ходе выполненного исследования, и сделанные на их основе заключения достаточно подробно описаны и убедительно проиллюстрированы в Главе 3.

В Заключении приведены основные результаты диссертационной работы.

Материалы диссертации опубликованы в 22 печатных работах, в том числе в 4 статьях в реферируемых отечественных изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Основные результаты диссертации докладывались автором на 17 международных и всероссийских конференциях и семинарах.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в диссертации Конон М. Ю. результаты представляют интерес для специалистов и организаций, деятельность которых связана с синтезом и изучением стекол различного назначения: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербургский государственный университет, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе», ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина и др.

Замечания по диссертации

Диссертационная работа М. Ю. Конон представляет собой научное исследование, обладающее внутренним единством, четкостью изложения, новизной и практической значимостью полученных результатов. По тексту диссертации высказаны следующие замечания:

1. В формулировке научной новизны уделить внимание не перечислению выполненных работ, а полученных закономерностей и научных результатов.
2. При исследовании железосодержащих стекол, в которых степень окисления и структурное положение железа имеет большое значение, в том числе влияет на свойства, недостаточно определять степень окисления железа только с помощью химического анализа. Целесообразно использовать Мессбауэровскую спектроскопию.
3. Не рассмотрена структурная роль железа в синтезированных стеклах от соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Структура полученных стекол

рассматривается только с точки зрения просвечивающей электронной микроскопии.

4. Целесообразно было бы рентгенограммы представить со значениями межплоскостных расстояний. Вызывает сомнение выделение кварца как продукта кристаллизации.
5. В работе измерялась только электропроводность поверхностного слоя и не учитывались при этом адсорбционные явления. Не уделено внимание роли железа, для которого свойственна смешанная проводимость.
6. В актуальности указаны области практического применения стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, однако в заключении работы не отмечено, была ли проведена оценка применимости стекол синтезированных составов в этих областях.

Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы и носят рекомендательный либо дискуссионный характер. Работа отличается большим объемом выполненных исследований с применением современных методов анализа.

Заключение

Диссертационная работа Конон М. Ю. является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей новые, оригинальные результаты, в которой решена задача определения границ области ликвации в частной четырехкомпонентной железосодержащей натриевоборосиликатной системе, используемой на практике для получения пористых и кварцоидных стекол.

Полученные в работе результаты и выводы являются достоверными и обоснованными. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы опубликованы в изданиях Scopus и широко обсуждены на конференциях различного уровня.

Тематика выполненных Конон М. Ю. исследований соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, п. 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений; п. 11. Физико-химические основы процессов химической технологии; отрасль наук – химические науки.

Диссертационная работа Конон М. Ю. «Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ » по форме и содержанию соответствует требованиям пп. 9-14 (раздел II) Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (ред. от 30.07.2014 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата

наук, а ее автор Конон Марина Юрьевна заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Отзыв ведущей организации подготовлен Минько Ниной Ивановной, доктором технических наук, профессором, Заслуженным работником ВШ РФ, профессором кафедры технологии стекла и керамики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова» на основании изучения текста диссертации и автореферата, а также доклада Конон М. Ю. на расширенном заседании кафедры «Технологии стекла и керамики» (ТСК) БГТУ им. В. Г. Шухова от 8 декабря 2016 г., протокол № 6. На заседании присутствовали 21 чел., включая 6 докторов наук и 8 кандидатов наук. В обсуждении доклада приняли участие зав. каф. ТСК д.т.н. профессор Евтушенко Е. И., зав. кафедрой прикладной химии д.т.н. профессор Павленко В. И., д.т.н. профессор Минько Н. И., д.т.н., профессор, зав. секцией стекла Бессмертный В. С., д.х.н., профессор Лопанов А. Н., д.т.н., профессор Борисов И. Н., к.т.н., доцент Онищук В. И., к.т.н. доцент Павленко З. В., к.т.н. доцент Жерновая Н. Ф. В результате открытого голосования выступление соискателя было одобрено единогласно.

Профессор кафедры технологии стекла и керамики,
 доктор технических наук (специальность:05.17.11. –
 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов),
 профессор, Заслуженный работник ВШ РФ
 Минько Нина Ивановна
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
 высшего образования «Белгородский государственный технологический университет
 им. В. Г. Шухова»
 308012, ул. Костюкова, д. 46, г. Белгород
 Тел.: 8(4722) 55-83-07
 e-mail: minjko_n_i@mail.ru

Подпись Минько Н. И. удостоверяю
 Проректор по научной работе БГТУ им. В. Г. Шухова
 Зав. кафедрой технологии стекла и керамики
 Д.т.н., профессор



Евтушенко Е. И.