

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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 на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Конон Марины Юрьевны посвящена исследованию фазового разделения и физико-химических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, которые перспективны для создания довольно широкого круга современных материалов (полупроводниковые волокна, стеклянные эмали, материалы для медицины, базовые матрицы для композиционных материалов и др.) Однако, в литературе информация о диаграмме метастабильной ликвации четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и систематическом исследовании физико-химических свойств стекол данной системы отсутствует, что затрудняет научно-обоснованное управление структурой и свойствами материалов на базе двухфазных стекол. Поэтому **актуальность и практическая значимость исследований**, направленных на установление границ области метастабильной ликвации и изучение влияния Fe_2O_3 на свойства стекол этой системы не вызывает сомнений. В качестве объектов исследования выбраны стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, лежащие на разрезе 70 мол. % SiO_2 .

Диссертация Конон М. Ю. состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, включает 47 рисунков и 26 таблиц и 270 ссылок на литературные источники. Материалы диссертации опубликованы в 5 статьях, из них в 4 статьях в изданиях, входящих в Перечень ВАК и индексирующихся в базах данных Scopus и Web of Science, а также в 17 текстах тезисов докладов конференций разного уровня. Апробацию работы и публикацию результатов можно считать достаточными.

Во введении к диссертации обоснована актуальность темы диссертации, отражены цели и задачи работы, представлены положения, выносимые на защиту и личный вклад соискателя, приведены сведения об апробации.

В первой главе представлен обзор литературы по теме исследования. Проанализированы и обобщены данные о ликвации в стеклообразующей системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и влиянии различных факторов на физико-химические свойства стекол этой системы. Описаны принципы получения пористых стекол и кварцонидных стекол на их основе. Рассмотрено влияние оксидов железа на ликвацию, кристаллизацию и физико-химические свойства стекол различных систем. Подробно описаны особенности влияния Fe_2O_3 на ликвацию, кристаллизацию и свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Анализ литературных данных позволил автору сформулировать задачи работы, обосновать **выбор и новизну объектов исследования**, а также их практическую значимость. Использованные литературные источники современны и надежны.

Во второй главе описаны объекты и приведены использованные методы синтеза и исследования их свойств. В частности, указано, что синтез стекол проводили методом

варки из шихты с последующим отжигом полученных образцов. После чего стекла подвергались дополнительной тепловой обработке по различным температурно-временным режимам для инициации процесса фазового разделения. При исследовании объектов диссертационной работы были применены следующие методы: просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, dilatометрия, были проведены измерения электропроводности, вязкости. Были изучена химическая устойчивость стекол в 3М растворе HCl при кипячении, в ходе которого были получены пористые стекла. В дальнейшем пористые стекла спекались до полного схлопывания пор с получением кварцоподобного стекла в качестве продукта.

Третья глава представляет достаточно подробное обсуждение полученных экспериментальных результатов по всем методам исследования.

В заключении автор подвел итоги проведенных исследований. Наиболее значимыми результатами, по мнению оппонента является то, что Конон М.Ю. удалось очертить область ликвации для четырех компонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в разрезе 70 мол. % SiO_2 , а также определить основные физико-химические характеристики соответствующих стекол.

Достоверность и обоснованность полученных в работе данных определяется корректным использованием комплекса известных современных физико-химических методов исследований и воспроизводимостью результатов.

Научная новизна и результаты работы, изложенные в диссертации Конон М. Ю., заключаются в систематическом исследовании влияния состава и тепловой обработки на физико-химические свойства (дилатометрические характеристические температуры, электропроводность, химическую устойчивость, вязкость) стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ различных составов, что позволило очертить границу области ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в разрезе 70 мол. % SiO_2 для температуры 550 °С. Построенная область ликвации на диаграмме состояния четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, дает возможность прогнозировать составы стекол, пригодных для создания пористых стекол, что имеет большое практическое значение. Полученные в диссертационной работе данные о границах области ликвации, а также температурах стеклования и составах пористых стекол, являются необходимой основой для дальнейшего построения положения конодных плоскостей на диаграмме состояния четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Найденная в работе связь характеристических дилатометрических температур T_g и $T_{н.д.}$ с морфологией ликвационных фаз для четырехкомпонентных систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ дает возможность определять наличие или отсутствие фазового разделения в стеклах, не проводя трудоемких исследований методом ПЭМ, а оценивая интервал $\Delta T = (T_{н.д.} - T_g)$.

Результаты работы могут быть использованы специалистами и организациями, деятельность которых связана с синтезом и изучением стекол различного назначения.

Цели и задачи, поставленные в диссертации, полностью реализованы. **Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций** не вызывает у оппонента сомнений.

К недостаткам методического оформления диссертационного исследования относятся следующие положения:

1. Для количественного анализа состава синтезированных стекол, морфологии и состава фаз, образовавшихся в стеклах, подвергавшихся термической обработке, не использовался метод рентгеноспектрального микроанализа совместно со сканирующей электронной микроскопией, применение которого позволило бы с высокой точностью определить химический состав исследуемых стекол, а также однозначно идентифицировать все фазы, как аморфные, так и кристаллические, образующиеся в ходе термической обработки синтезированных стекол.
2. Соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} в стеклоподобных материалах наиболее точно может быть определено с помощью Мессбауэровской спектроскопии. Из текста диссертации следует, что при отсутствии таких измерений не всегда выдерживается баланс общего содержания железа (табл. 6, 7, 15, 21)
3. В главе 3 не приведены результаты статистической обработки экспериментальных данных.

Кроме того, имеются следующие замечания по тексту диссертации:

4. Цель диссертационного исследования достаточно подробно обоснована в «Заключении к главе 1». Однако обоснование соответствующего круга задач и использующихся методов их решения отсутствует.
5. В разделе 3.4 приводятся диаграммы состояния четырехкомпонентной системы ЖНБС, на которые нанесены границы области ликвации и области формирования кристаллических фаз исследуемых стекол (рисунки 43 и 44). С практической точки зрения было бы полезно отразить на этих диаграммах результаты определения других физико-химических характеристик ЖНБС, например, область перехода от ионного типа проводимости к электронному и/или изменение энергии активации электропроводности, а также скорости выщелачивания нестойкой фазы.
6. В выводах не сформулированы результаты по установлению составов стекол в пределах очерченной области ликвации, пригодных для получения пористых стекол (задача 6).

Указанные недостатки не снижают научной и практической значимости работы М. Ю. Конон.


Диссертация в целом представляет собой законченное научное исследование.

Диссертационная работа Конон М. Ю. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для физической химии стеклообразного состояния, т.е. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор Конон Марина Юрьевна заслуживает присуждения

ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент, д.т.н., ст.н.с.,
Директор отделения концентрирования
и переработки радиоактивных отходов
АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина»
Специальность – 05.17.02 – технология редких
и рассеянных радиоактивных элементов

Алой Альберт Семенович _____

 «19» 01 2017 г.

ФИО: Алой Альберт Семенович

Почтовый адрес: 194021, г. Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28

Телефон: 8(812)534-42-12

e-mail: aloy@khlopin.ru

Подпись А.С. Алая заверяю:

Ведущий специалист

19.01.2017



Ю.И. Трифонов