

## 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 к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия в диссертационный совет Д 002.107.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

**Актуальность темы диссертации.** Диссертационная работа Конон Марины Юрьевны посвящена исследованию фазового разделения и физико-химических свойств стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Возможность создания на основе этой системы пористых стекол (ПС) определяет круг возможного применения в качестве базовой матрицы для создания композиционных материалов, а возможность выделения в процессе кристаллизации магнитной фазы позволяет получить новые магнитные материалы. Поэтому изучение фазовых равновесий в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  **актуально и имеет практическую значимость.**

**Диссертация Конон М. Ю.** состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 139 страницах, содержит 47 рисунков и 26 таблиц. Список литературы включает 270 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражены цели и задачи исследования, представлены положения, выносимые на защиту и личный вклад соискателя, приведены сведения об апробации. Во введении формулируются задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели, научная новизна, практическое значение работы, методы, которые были использованы при ее выполнении, и защищаемые положения. Во введении автор обосновывает достоверность полученных результатов и показывает, что работа была выполнена им лично, а анализ результатов и формулировка выводов сделаны совместно с руководителем.

**В литературном обзоре** приведены сведения о ликвации и физико-химических свойствах базовой стеклообразующей системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Дан анализ существующих публикаций, посвященных особенностям влияния оксидов железа на ликвацию, кристаллизацию и физико-химические свойства стекол различных систем. Особое внимание уделено влиянию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на ликвацию, кристаллизацию и свойства стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Из литературного обзора автор делает обоснованный



вывод о том, что формирование и исследование структурных свойств получаемых материалов является актуальной задачей для диссертационного исследования.

**Во второй главе** «Объекты исследования и методики эксперимента» описаны объекты исследования и методы, применявшиеся для изучения их свойств, а именно просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, дилатометрия; измерения электропроводности и вязкости. Подробно рассмотрены условия получения пористых стёкол в процессе кипячения в 3М растворе HCl. Описаны методы определения пористости ( $W$ ) и удельной поверхности ( $S_{уд}$ ). Рассмотрены методики получения кварцоидного стекла. Достижением диссертационной работы, безусловно, является комплексное и детальное изучение созданных материалов.

**В третьей главе** представлены результаты исследований выбранных объектов (однофазных, двухфазных, пористых и кварцоидных стекол).

**В разделе 3.1** описаны результаты исследований железосодержащих натриевоборосиликатных (ЖНБС) стекол первой серии  $8Na_2O \cdot (22-x)B_2O_3 \cdot 70SiO_2 \cdot xFe_2O_3$ , где  $x$  меняется от 0.3 до 10 мол. %.

**Подраздел 3.1.1** посвящен структуре и свойствам стекол серии 1. При анализе данных дилатометрии было предположено, что о фазовом разделении в НБС стеклах можно судить по величине температурного интервала ( $\Delta T$ ) между  $T_{н.д.}$  и  $T_g$ . Для подтверждения этого предположения было проведено сопоставление данных дилатометрии и ПЭМ. Автор делает вывод, что при всех термообработках с увеличением содержания  $Fe_2O_3$  наблюдается тенденция к уменьшению  $\Delta T$ . При концентрации оксида железа 3 мол. % начинает формироваться кристаллическая фаза магнетита ( $Fe_3O_4$ ), содержание которого растет по мере увеличения содержания железа.

**В подразделе 3.1.2** приведены результаты изучения химической устойчивости стекол серии 1. Установлено, что к сквозному выщелачиванию с получением ПС пригодны НБС стекла с добавкой  $Fe_2O_3$  от 0.3 до 4 мол. % При этом  $Fe_2O_3$  в ПС остается в количестве сотых долей процента, т.е. в виде примесей.

**В подразделе 3.1.3** приведены результаты исследования усадки ПС, полученных из двухфазных стекол серии 1. Наиболее интенсивное сжатие образцов начинается при температурах, соответствующих вязкости  $T_{13}$ , что, как известно, связано со схлопыванием пор и началом вязкого течения в каркасе. Линейная усадка образцов в процессе спекания ПС до полного смыкания пор с получением КС составила  $\sim 11$  %, что соответствует данным по стеклам НБС системы без добавок, что естественно при условии присутствия железа в малом количестве.



**В разделе 3.2** обобщены экспериментальные данные по стеклам серии 2 составов  $(8-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 22\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ , где  $x$  меняется от 2 до 6 мол. %. Обнаружено, что железо находится в стекле в двух степенях окисления, причем доля двухвалентного железа растет по мере увеличения валового содержания железа

**В подразделе 3.2.1** проанализированы полученные данные о структуре и свойствах стекол серии 2. Было установлено, что все стекла в изученном диапазоне составов являются двухфазными, причем по мере увеличения содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наблюдается тенденция к переходу от двухкаркасной к капельно-матричной структуре, при этом размеры каналов и капель второй фазы увеличиваются при повышении температуры термообработки от 550 до 700 °С, что, как известно, характерно для НБС стекол. В результате термообработки в легкоплавкой фазе происходит формирование железосодержащих кристаллических соединений. По данным РФА магнетит начинает регистрироваться уже при концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2 мол. %. При дальнейшем увеличении количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в стеклах серии 2, помимо  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , формируются также кристаллические фазы  $\text{FeSiO}_3$  и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

**В разделе 3.2.2** рассмотрены результаты исследования химической устойчивости, в ходе которого было выявлено, что ввиду образования замкнутых включений нестойкой фазы в стеклах, начиная с содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , равного 4 мол. %, к сквозному травлению пригоден лишь один состав  $6\text{Na}_2\text{O}\cdot 22\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ , из которого было получено пористое стекло. По данным химического анализа железо практически полностью переходит в выщелачивающий раствор и присутствует в ПС в виде примеси, тем не менее, образец имеет равномерную коричневую окраску

**Раздел 3.3** посвящен исследованию структуры и свойств ЖНБС стекол третьей серии  $(16-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 14\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ , с содержанием оксида железа от 2 до 10 мол. %.. По мере увеличения содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в стеклах серии 3 происходит переход от однофазной структуры к капельно-матричной, а затем к капельно-канальной с диаметром каналов  $25 \div 35$  нм. Стекла, содержащие менее 4 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  являются рентгеноаморфными. При введении в стекло от 6 и более мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  начинает формироваться кристаллическая фаза магнетита.

**В разделе 3.4** обобщены результаты исследования структуры и свойств всех исследованных железосодержащих стекол, проведено сравнение результатов для стекол с одинаковым содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , принадлежащих к разным сериям в зависимости от молярного соотношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ . Показано, что в целом наблюдается тенденция к росту  $T_g$  при увеличении отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  в пределах группы стекол с одинаковым содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Оксид железа не обладает ярко выраженным гомогенизирующим



действием, как, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ликвация в системе сохраняется вплоть до концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10 мол. %. Очерчены области составов, пригодных к сквозной кислотной проработке с получением ПС. В результате проведенных исследований стекол методом дилатометрии и ПЭМ была выявлена связь разности характеристических дилатометрических температур  $\Delta T$  с морфологией ликвационных фаз в четырехкомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . По сравнению с температурными диапазонами  $\Delta T$ , соответствующими различным типам ликвационной структуры трехкомпонентной НБС системы (менее 60 °С для однофазной и более 80 °С для двухфазной), описанными в при добавлении в систему четвертого компонента ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) границы этих интервалов несколько расширяются, а именно, стекла с величиной  $\Delta T$  в интервале 65÷100 °С могут быть как двухфазными, так и однофазными.

Заключение содержит основные результаты работы, которые были изложены в предыдущих главах.

Таким образом, **представленная диссертация является новым достоверным исследованием**, в котором:

1. Установлено, что в синтезированных стеклах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  в результате тепловой обработки формируются четыре типа ликвационной структуры: двухфазная с взаимопроникающими фазами (в разрезе 8 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), двухфазная капельно-канальная, двухфазная капельно-матричная и однофазная (больше 10 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) в зависимости от состава стекла. Обнаружено, что железосодержащие стекла с 10 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и более являются однофазными при всех использованных режимах термообработки, что коррелирует с литературными данными для трехкомпонентной натриевоборосиликатной системы.
2. Показано, что в зависимости от состава и режима тепловой обработки в железосодержащих натриевоборосиликатных стеклах исследованных составов формируются кристаллические фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeSiO}_3$  и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , причем последняя только в стекле с равным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , составляющим 4 мол. % и молярным соотношением  $[\text{SiO}_2] / [\text{B}_2\text{O}_3] \approx 3.5$ .
3. Обнаружено, что в стеклах с постоянным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$ , равным 8 мол. %, при содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 4 до 8 мол. %, термообработанных при 700 °С в течение 2 ч формируется кристобалит.
4. Впервые очерчены границы области ликвации для температуры 550 °С в четырехкомпонентной 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. %  $\text{SiO}_2$ .

5. Установлена закономерность повышения  $T_g$  в пределах  $450 \div 560$  °С при увеличении молярного отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  от 0.18 до 0.95 в стеклах с одинаковым содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2, 4, 6 и 10 мол. %) при всех температурах тепловой обработки.
6. 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 0.92-1.30 эВ.
7. Показано, что химическая устойчивость железосодержащих НБС стекол исследованных составов в разрезе 70 мол. %  $\text{SiO}_2$  к водному раствору соляной кислоты увеличивается с ростом содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
8. Установлено, что составы железосодержащих НБС стекол (мол. %)  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  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 °С, пригодны для получения пористых стекол с наноразмерными порами (диаметр пор 3 – 14 нм).
9. Впервые определены составы пористых стекол, полученных из двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол, содержащих от 0.3 до 4 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , термообработанных при температуре 550 °С в течение 144 ч.
10. Доказана применимость критерия фазового разделения в оксидных стеклообразующих системах по характеристическим дилатометрическим температурам для стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , содержащих 60 или 70 мол. %  $\text{SiO}_2$  с добавлением четвертого компонента ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{K}_2\text{O}$ ). Границы температурных интервалов  $\Delta T = (T_{\text{н.д.}} - T_g)$  существования разного типа структур составляют: для двухфазно – больше 100 °С, для однофазных – меньше 65 °С. Стекла с разностью  $\Delta T$  в интервале 65-100 °С могут быть как двухфазными, так и однофазными.
11. Очерчены границы области ликвации в четырехкомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$  в разрезе 60 мол. %  $\text{SiO}_2$  для температуры 550 °С.

Подробное и убедительно проиллюстрированное изложение содержания диссертации позволяет однозначно оценить соответствие положений, выносимых на защиту и сделанных выводов. **Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не подлежит сомнению.**



**Достоверность результатов** проведенных исследований обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем корректного использования комплекса различных методов и воспроизводимостью результатов.

**Научная новизна и результаты работы**, изложенные в диссертации Конон М. Ю., заключаются в определении роли оксида железа в процессе метастабильной ликвации и кристаллизации и определении зависимости состав–температура–механизм метастабильной ликвации и кристаллизации.

Материал диссертации подробно изложен, работа имеет убедительное графическое оформление.

**К недостаткам работы**, по моему мнению, следует отнести следующее

1. В качестве практического применения исследованных систем автор в разделе «Актуальность» перечисляет полупроводниковые волокна, стеклянные эмали, матрицы для захоронения радиоактивных отходов, медицину и строительную промышленность. Однако работа посвящена изучению возможности получения новых стекол, в которых, в зависимости от концентрации железа, возникает фазовое разделение, в том числе спинодальный распад, что обуславливает возможность создания новых пористых стекол, которые вряд ли будут использованы в качестве перечисленных приложений.
2. Выбор температур термообработки стекол, содержащих оксид железа, по-видимому, выбран по аналогии со стеклами тройной системы. Было бы полезно привести данные ДСК для обоснования выбора температур термообработки. Эти данные позволили бы определить температуры стеклования двух стеклообразных подсистем и выявить температуры кристаллизации магнитной фазы для управления ее концентрацией и размерами.
3. Хотелось бы узнать мнение автора, почему кварцoidные стекла, полученные в результате спекания пористых стекол из двухфазных стекол составов  $8\text{Na}_2\text{O}-(21.70-18)\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-(0.3-4)\text{Fe}_2\text{O}_3$ , обладают более высокой вязкостью по сравнению с кварцoidным стеклом на базе стекла близкого состава без добавок железа при условии, что железо в новых стеклах присутствует в виде примеси.

4. Какие преимущества имеет пористое или кварцoidное стекло, полученное из стекол исследованной системы по сравнению с аналогами, полученными из традиционных составов.
5. Отсутствует объяснение причины того, что введение  $Fe_2O_3$  в состав стекол увеличивает значения пористости и среднего диаметра пор ПС, синтезированных на их основе, по сравнению с ПС из двухфазного НБС стекла без железа при одинаковой концентрации натрия.
6. Рис.11. Присутствие кварца определено по одному слабому рефлексу. Насколько этот вывод достоверен.
7. Рис 12. Волнообразный ход зависимости спектров пропускания в видимом диапазоне, по-видимому, связан с особенностями работы спектрофотометра, а не с поглощением трёхвалентного железа, имеющего переходы в УФ и фиолетовой области. Подъём пропускания в диапазоне 1000-1100 нм также свойство прибора, т.к. в этой области находится максимум полосы поглощения двухвалентного железа и увеличение пропускания невозможно.
8. Таблицы 13, 17 и рис 20, 26. Слабые биения в спектре пропускания также, как и в случае рис. 12, связаны с приборными перестройками. Об этом свидетельствует то, что интенсивность отклоняется от прямолинейного поведения то вверх (пропускание), то вниз (поглощение) Выделение и интерпретация таких особенностей неправомерна. На рис.20 кривая принципиально отличается от кривых 3 и 4, хотя имеет среднюю концентрацию по железу. По этому поводу нет никаких комментариев.
9. Текст диссертационной работы содержит некоторое число неточных выражений типа «переносчик электричества», «спектры ПС, проработанных насквозь» и т.п.

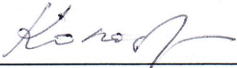
Указанные недостатки не снижают научной и практической значимости работы М. Ю. Конон. В целом, диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, выполненное с привлечением современных методов. **Полученные результаты представляются достоверными, а сделанные выводы – обоснованными.**

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации прошли необходимую апробацию. Результаты диссертационной работы Конон М. Ю. опубликованы в 5 статьях, из них в 4 статьях в изданиях, входящих в Перечень ВАК, а также в 17 текстах тезисов докладов российских и международных конференций. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.



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 «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (раздел II, п. 9-14), а ее автор Конон Марина Юрьевна **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент, д.х.н., доцент,  
профессор кафедры химической технологии  
тугоплавких неметаллических и силикатных материалов  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
образования "Санкт-Петербургский  
государственный технологический институт  
(технический университет)"  
Специальность – 02.00.21 – химия твердого тела

Колобкова Елена Вячеславовна  «19» сентября 2017 г.

ФИО: Колобкова Елена Вячеславовна

Почтовый адрес: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26,  
СПбГТИ(ТУ)

Телефон: 8(812) 494-93-96

e-mail: kolobok106@rambler.ru



Г.Ю. Прохорова