

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

О присуждении **Конон Марине Юрьевне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени **кандидата химических наук**.

Диссертация «Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ » в виде рукописи по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки, **принята к защите** «18» ноября 2016 года, **протокол № 141, диссертационным советом Д 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2, приказ о создании диссертационного совета от «19» июня 2014 года № 346/нк).**

Соискатель **Конон Марина Юрьевна**, 09 июня 1989 года рождения, в 2012 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Факультет химии веществ и материалов, кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, с присуждением степени магистра техники и технологии по направлению «Химическая технология и биотехнология».

Конон М. Ю. является соискателем ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия» в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (приказ № 147-к от 07.11.2012, срок соискательства 07.11.2012–06.11.2016).

Работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, в лаборатории физической химии стекла младшим научным сотрудником.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, в лаборатории физической химии стекла.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Антропова Татьяна Викторовна, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, лаборатория физической химии стекла, заведующая лабораторией.

Официальные оппоненты:

Колобкова Елена Вячеславовна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»;

Алой Альберт Семенович, доктор технических наук, старший научный сотрудник, директор отделения концентрирования и переработки радиоактивных отходов, АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» дала **положительный отзыв** на диссертационную работу Конон М. Ю., подготовленный и подписанный профессором кафедры технологии стекла и керамики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», доктором технических наук, профессором, Заслуженным работником ВШ РФ Минько Ниной Ивановной и утвержденный первым проректором Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», доктором технических наук, профессором Шаповаловым Николаем Афанасьевичем. Отзыв ведущей организации обсужден на расширенном заседании кафедры «Технологии стекла и керамики» (ТСК) БГТУ им. В. Г. Шухова, протокол № 6 от 08 декабря 2016 года. В отзыве **отмечается следующее.**

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.

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.

Диссертационная работа соответствует требованиям пп. 9-14 (Раздел II) «Положения о присуждении учёных степеней» (Утверждено постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор, **Конон Марина Юрьевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- физическая химия.**

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.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г.

Шухова» является одним из ведущих университетов в области химии и технологии стекла, керамики и огнеупоров в Российской Федерации.

Оппоненты Е. В. Колобкова и А. С. Алой являются ведущими специалистами международного уровня в области синтеза и исследования стекол и стеклокристаллических материалов.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов, **все положительные**. В отзывах указывается, что представляемая диссертационная работа является законченным научным исследованием на актуальную тему, выполненную с привлечением современных методов и оборудования мирового уровня. По объему, содержанию и научной значимости научно-квалификационная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, а ее автор, Конон Марина Юрьевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

1. Иванов Иван Александрович, директор Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Озёрского технологического института – филиала НИЯУ МИФИ, кандидат технических наук. Отзыв без замечаний.

2. Медведев Евгений Фёдорович, старший научный сотрудник Федерального государственного унитарного предприятия «Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» ФГУП «РФЯЦ – ВНИИЭФ», доктор технических наук. *Замечания и вопросы:* Не указаны методы и марки приборов для определения пористости, удельной поверхности, кажущейся плотности, химических составов стекол и водных вытяжек, электропроводности стекол, типа проводимости. Кроме ПЭМ и РФА следовало бы применить ИК-спектроскопию и микрозондирование образовавшихся фаз (рентгеновский микроанализ, лазерная микрозондовая масс-спектрометрия), включая так называемые «включения» (рис. 1, 2). Непонятно, что считать «включениями» - гранулированный слой или свободные области, больше похожие на разрывы сплошного слоя и не имеющие гладких границ как у ликвационных капель. Фотографию на рис. 1 нельзя считать доказательством равномерного распределения «включений» по объему стекла; достаточно разделить поле рис. 1 на равные по площади части и подсчитать количество «включений» в каждой из них. Для подтверждения вывода диссертанту необходимо было сделать срезы исследованных образцов и провести статистический анализ распределения «включений». Оксид бора – один из основных структурообразователей, но его роль в формировании структуры исследованных стекол и влияние на их свойства практически не освещена. Рис. 1-4, 6, 8, 9, 11 иллюстрируют отдельные образцы стекол, обработанных по конкретным режимам без сравнительного

анализа с другими образцами и иными режимам; то же относится и к комментариям к рисункам. Закономерности не обнаружены? В разделах 3.1.2., 3.2 (стр.12, 13) сделаны выводы о непригодности и недостаточности режимов. Какие режимы должны быть оптимальными и почему не применялись? Диссертантом использованы выражения «по всей видимости», «по-видимому», «можно предположить» и т.д. (стр. 10, 11, 13, 15). Представленные данные недостаточно надежны? На с. 11 сделан вывод о том, что «оксиды железа не оказывают заметного влияния на электропроводность...», но на рис. 3,4 приведены данные только для одного оксида Fe_2O_3 . В таком случае, о каких же оксидах шла речь?

3. **Шепилов Михаил Павлович**, старший научный сотрудник АО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова», кандидат физико-математических наук. *Замечания:* 1. На стр. 10 автореферата написано: По данным РФА образцы, содержащие 0.3, 2 и 3 мол. % Fe_2O_3 (550 °С, 144 ч), преимущественно рентгеноаморфны, присутствуют лишь слабые пики кварца, формирование которого характерно для боросиликатных стекол с большим содержанием SiO_2 . При концентрации оксида железа 3 мол. % начинает формироваться кристаллическая фаза магнетита (Fe_3O_4), содержание которого растет по мере увеличения содержания железа. По всей видимости, на электронно-микроскопических снимках мы наблюдаем включения железосодержащей фазы [10].» Мне неясно, содержат ли магнетит стекла с 3 мол. % оксида железа. Судя по первому из цитированных предложений – не содержат, по второму – содержат. Кроме того непонятно, о каких электронно-микроскопических снимках идет речь в последнем предложении – о снимках, приведенных в диссертации, автореферате или работе [10]. 2. На стр. 9 указано: Рассчитана кажущаяся плотность и средний диаметр пор ПС». (по экспериментальным данным по пористости W и удельной поверхности $S_{уд}$?) Неясно, на основе каких предположений проводился расчет. Если на основе модельной системы изолированных сфер, то интересно было бы понять, по крайней мере, в какую сторону сдвинуты результаты расчета в сравнении с реальной структурой, в которой поры образуют связную область.

4. **Крейсберг Валерий Абрамович**, старший научный сотрудник кафедры физической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», кандидат химических наук. *Вопросы:* 1. Автором установлены составы двухфазных ЖНБС стекол, пригодных для получения пористых стекол и указаны средние значения размеров пор (3-14 нм). Однако зависимости распределения пор по размерам не приведены. 2. В каких областях автором предполагается применять полученные пористые стекла?

5. Тагильцева Наталья Олеговна, доцент кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кандидат технических наук. *Замечания:* Страница 11. «...Следовательно, оксиды железа не оказывают заметного влияния на электропроводность в ЖНБС стеклах в выбранном диапазоне составов. По-видимому, это связано с тем, что перенос электричества осуществляется ионами натрия...». Это классический вывод, описанный во всех учебниках по технологии стекла.

6. Ермакова Людмила Эдуардовна, профессор кафедры коллоидной химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, доктор химических наук. Отзыв без замечаний.

Основные результаты диссертации опубликованы в 22 научных журналах и изданиях, из которых 4 входят в перечень рецензируемых научных журналов и изданий. Основные работы:

1. Конон, М. Ю. Электропроводность стекол системы $8\text{Na}_2\text{O}-(22-x)\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-x\text{Fe}_2\text{O}_3$ / Конон М. Ю., Столяр С. В. // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41. – № 6. – С. 901 – 904.
2. Конон, М. Ю. Физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в разрезе $8 \text{Na}_2\text{O}/70 \text{SiO}_2$ / М. Ю. Конон, С. В. Столяр, Л. Ф. Дикая, И. Г. Полякова, И. А. Дроздова, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41. – № 1. – С. 160 – 166.
3. Столяр, С. В. Критерий оценки двухфазности стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ по данным дилатометрии / С. В. Столяр, М. Ю. Конон, И. А. Дроздова, И. Н. Анфимова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 3. – С. 391-396.
4. Столяр, С. В. Дилатометрические исследования стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / С. В. Столяр, М. Ю. Конон, И. Н. Анфимова, Т. Г. Костырева // Физика и химия стекла. Письма в журнал. – 2012. – Т. 38. – №6. – С. 832-837.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методика определения наличия фазового разделения в четырехкомпонентных боросиликатных системах по данным характеристических дилатометрических температур в совокупности с результатами электронно-микроскопического исследования стекол;

установлено положение областей ликвации на псевдотройных разрезах (при 60 и 70 мол. % SiO_2) диаграмм состояния четырехкомпонентных натриевоборосиликатных систем, легированных оксидами железа либо калия;

обнаружено, что для синтезированных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол составов (по синтезу, мол. %) $(2\div 14)\text{Na}_2\text{O}-(12\div 22)\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-(0.3\div 10)\text{Fe}_2\text{O}_3$, термообработанных в интервале $550 - 700\text{ }^\circ\text{C}$, характерным является ионный тип проводимости;

определена кинетика взаимодействия двухфазных натриевоборосиликатных стекол, легированных железом, с растворами минеральной кислоты в зависимости от концентрации Fe_2O_3 ($0.3 \div 10$ мол. %);

показана перспективность использования двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол (на примере составов $8\text{Na}_2\text{O}\cdot(21.70\div 18)\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot(0.3\div 4)\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $6\text{Na}_2\text{O}\cdot 22\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$) для получения наноструктурированных пористых стекол.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

впервые выявлена область ликвации на диаграмме состояния четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ для разреза 70 мол. % SiO_2 ;

определены температуры стеклования и начала деформации железосодержащих натриевоборосиликатных стекол, термообработанных в интервале ($550 - 700$) $^\circ\text{C}$;

установлены составы высококремнеземной фазы двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол (по составам полученных из них пористых стекол).

Полученная информация является необходимой физико-химической основой для дальнейшего построения положения конодных плоскостей на диаграмме состояния четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных физико-химических методов исследования:

методы химического анализа для определения составов стекол, просвечивающая электронная микроскопия для исследования ликвационной структуры, рентгенофазовый анализ для идентификации кристаллических фаз, дилатометрия для определения характеристических температур стеклования и начала деформации, метод измерения электросопротивления при постоянном токе для получения данных об электропроводности и типе проводимости в синтезированных стеклах, измерение вязкости методом изгиба для оценки влияния добавок оксидов железа на вязкость двухфазных и кварцoidных стекол, адсорбционные методы (весовой, тепловая десорбция азота при 77 К) для исследования параметров структуры полученных пористых стекол;

изучено 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, химическая устойчивость,

вязкость) стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ составов, лежащих на разрезе 70 мол. % SiO_2 и содержащих (2÷14) Na_2O , (12÷22) B_2O_3 и (0.3÷10) Fe_2O_3 ;

доказано, что фазовое разделение в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ на разрезе 70 мол. % SiO_2 обнаруживается вплоть до 10 мол. % Fe_2O_3 ;

впервые определена граница области ликвации в данном разрезе для температуры 550 °С;

выявлены типы ликвационных структур и кристаллические фазы, формирующиеся в этих стеклах;

установлено наличие связи 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 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана физико-химическая основа для направленного выбора составов стекол на диаграмме состояния четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, которые обладают различными типами ликвационной структуры, что обуславливает их функциональные свойства;

получены пористые стекла с наноразмерными порами (диаметр пор 3 – 14 нм) на основе двухфазных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. В результате спекания синтезированных пористых стекол получены монолитные кварцoidные стекла, которые по термостабильности и химической устойчивости близки к кварцевому стеклу.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном научном оборудовании в ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург);

показана воспроизводимость результатов исследования;

достоверность полученных результатов основана на применении известных современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования;

выводы обоснованы и экспериментально подтверждены в диссертационной работе; они согласуются с существующими представлениями физической химии стекла.

Личный вклад автора состоит в проведении литературного поиска, планировании эксперимента, синтезе двухфазных стекол, подготовке образцов и их исследовании методом дилатометрии, построении области ликвации на диаграмме состояния в изученных четырехкомпонентных щелочноборосиликатных системах, измерении их электрических свойств, исследовании химической устойчивости в растворах HCl (в результате которого были получены пористые стекла), получении кварцoidных стекол в результате спекания пористых стекол, обработке результатов и подготовке всех публикаций.

