

67-72-84/1  
05.10.16

**ВІДЗИВ**  
**офіційного опонента на дисертацію Луцюк Ірини Володимирівни**  
**“Фізико-хімічні основи технологій хімічно модифікованих оксидних**  
**керамічних порошків технічного призначення”,**  
**представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за**  
**спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних**  
**матеріалів**

**Актуальність теми дисертації.** Дисертаційна робота Луцюк І.В. присвячена важливій проблемі – розробці технологій нових матеріалів, а саме модифікованих оксидних керамічних порошків технічного призначення. Актуальність роботи не викликає сумніву і зумовлена наступним: 1) використання хімічного модифікування дає змогу розширити діапазон застосування порошків завдяки їхнім високим властивостям; 2) розроблені технології модифікування створили загальне бачення цієї проблеми і дозволяють свідомо керувати вибором способу для синтезу тих чи інших порошків із наперед заданими розміром, структурою та характеристиками.

Дана дисертаційна робота розвиває новий напрямок в неорганічному матеріалознавстві – одержання керамічних порошків та виробів на їх основі шляхом хімічного модифікування як всього об'єму частинок порошку, так і поверхневого шару. Розроблені технології модифікування доступні і легко вписуються в загальний процес отримання порошку. Враховуючи, що окремі з них базуються на золь-гель технології стає беззаперечним факт актуальності і значимості цієї роботи.

Робота виконувалась згідно з планом науково-дослідних робіт кафедри, а також держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України (номери держресстрації 0109U001152, 0111U001216).

**Наукова новизна роботи.** Наукова новизна полягає в тому, що вперше здійснено системний підхід до вибору способу модифікування порошків, який дозволяє змінювати властивості кінцевого продукту в широких межах. Розраховано кристалохімічні параметри модифікованих порошків форстериту, шпінелі, гранату та визначено їх склад. Розроблена технологія синтезу модифікованого магнію гідросилікату, встановлено оптимальний режим введення ПВП в систему та вивчено механізм модифікування порошку.

Розвинуто теоретичні відомості про перебіг золь-гель процесу з використанням цитратної кислоти. При цьому встановлено оптимальне співвідношення між кислотою і сольовими інгредієнтами, за якого відбувається кристалоутворення при мінімальних температурах.

Встановлено принцип модифікування титану(IV) оксиду Сульфуром, визначені розміри частинок і товщина імплантації.

Без сумніву, результати, отримані Луцюк І.В., вносять важливий вклад в науку про технологію тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій.** Всі одержані наукові положення є обґрунтованими і основаними на багаточисельному дослідницькому матеріалі. Проведені випробування

модифікованих керамічних порошків та матеріалів на їх основі у виробничих умовах підтверджують достовірність отриманих результатів. Всі експериментальні дослідження здійснені за допомогою сучасних методів аналізу складу, структури, процесів термооброблення: рентгенофазового, електронномікроскопічного, диференційно-термічного, ІЧ-спектроскопічного, рентгеноемісійного, рентгеноструктурного, рентгенофотоелектронноспектроскопічного.

Розрахунок кристалохімічних параметрів кристалічних ґраток модифікованих порошків проводився за допомогою комп'ютерних програм.

Висновки дисертації є ґрунтовними і базуються на результатах, отриманих здобувачем особисто, показують наукову новизну і практичне значення роботи.

**Практичне значення роботи.** Основним практичним досягненням, на мою думку, стане розроблений комплексний підхід до вибору модифікування в залежності від виду і призначення порошків. Велику перспективу мають порошки S-TiO<sub>2</sub>, які зможуть інтенсифікувати фотокаталіз синтезу органічних продуктів та очищення промислових стічних вод.

Розроблено технологію маґнію гідросилікату, модифікованого ПВП, для створення композиційних поліпропіленових і полівінілхлоридних матеріалів.

Всі виробничі випробування порошків та їх результати підтверджені актами випробувань ряду підприємств та установ.

Отримані автором положення, методичні розробки використовуються в навчальному процесі, у виконанні магістерських робіт.

Теоретичні, технологічні та методологічні розробки, наведені в дисертації, використовуються у навчальному процесі.

**Повнота викладення результатів в опублікованих матеріалах** повністю відповідає вимогам до докторських дисертацій: 48 друкованих праць, з них 25 статей у наукових фахових виданнях України та періодичних виданнях іноземних держав, 21 теза доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях, 2 деклараційні патенти України на корисну модель.

**Аналіз та структура дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків та додатків. Список використаних літературних джерел складає 422 найменування. Основна частина роботи викладена на 245 сторінках.

**У першому розділі** на основі технічної і патентної літератури розглянуто питання модифікування порошків – фізичне і хімічне. Показано, що фізичне модифікування призводить до отримання агломерованих порошків, що є небажаним при отриманні технічної кераміки. Перспективним з цієї точки зору є хімічне модифікування. Сформульовані основні напрямки досліджень.

**У другому розділі** наведено перелік основної сировини для синтезу порошків, методики гідролізу етилсилікату та тетрабутоксититану, описано методи визначення основних властивостей золів, гелів, порошків, дослідження структури та їх фазового складу.

**У третьому розділі** автором розроблена золь-гель технологія модифікованих порошків форстериту, шпінелі, гранату. Вибір іонів-модифікаторів базується на можливості гетерофазного ізоморфного заміщення в структурі вказаних

порошків. Встановлено, що іони  $\text{Cr}^{3+}$  та  $\text{Y}^{3+}$  здатні до ізоморфного заміщення іонів  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{Al}^{3+}$  з утворенням твердих розчинів. Розроблена технологія не вимагає додаткових заходів, а одержані нові матеріали характеризуються високими електротехнічними властивостями.

Надзвичайно важливими є результати розрахунку кристалохімічних параметрів модифікованих порошків на основі РСА, який підтверджує утворення твердих розчинів. Аргументованою є оцінка розмірів порошків за допомогою використання розширення дифракційних максимумів (метод Шеррера), які становлять 35–40 нм.

В розділі автором наведено результати дослідження спектрів імпедансу модифікованих порошків, завдяки яким стверджується, що модифікування іонами  $\text{Zr}^{4+}$  приводить до зростання об'ємної провідності (в 10 разів) порівняно з модифікуванням іонами  $\text{Cr}^{3+}$ . Морфологію порошків досліджено методами СЕМ та ПЕМ, результати яких узгоджуються з попередніми дослідженнями.

Порошки системи  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  структури гранату модифіковано іонами  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  та  $\text{Ce}^{4+}$ . Згідно розрахунків модифіковані порошки характеризуються більшими значеннями розмірів кристалітів порівняно із немодифікованим гранатом, що свідчить про входження модифікуючих іонів у його структуру.

**У четвертому розділі** автором розроблено технологічні умови золь-гель синтезу нанокристалічного порошку титану(IV) оксиду, модифікованого Сульфуром. У цьому випадку Луцюк І.В. вибирає інший метод модифікування, а саме іонну імплантацію.

Значна частина досліджень в цьому розділі присвячена встановленню оптимального вмісту інгредієнтів (гідролізованого ТБТ і тіосечовини) для одержання частинок  $\text{TiO}_2$  з максимальною кількістю імплантованого Сульфуру. При цьому встановлено, що вміст сульфурвмісного компонента не є вирішальним.

Весь процес одержання порошку S- $\text{TiO}_2$  автор розділяє на 3 етапи: 1) приготування золю; 2) сушіння; 3) термооброблення порошку. Оптимальними умовами сушіння золів згідно одержаних результатів є їх гідротермальна обробка в автоклаві. У цьому випадку порошок характеризується найбільш розвиненою поверхнею. За допомогою СЕМ встановлено, що одержані порошки утворюються зі сфер діаметром 1 мкм, які в свою чергу складаються з наночастинок.

На підставі комплексної оцінки багатьох методів аналізу розроблено логічну схему, за якою формуються імплантовані порошки S- $\text{TiO}_2$ .

Спектри поглинання порошків у діапазоні 200–800 нм свідчать, що їх край поглинання зсунутий у видиму область, що є основною метою цієї частини роботи.

**У п'ятому розділі** наведено результати розроблення технології модифікованого магнію гідросилікату ПВП та досліджено вплив такого порошку як наповнювача на структуру та властивості композиційного матеріалу.

Вибір даного силікатного порошку не випадковий. На сьогодні відомі силікатні наповнювачі полімерів. Проте саме магній гідросилікат, який може використовуватись і в якості ефективного сорбента, не досліджувався. Слід



відзначити, що даний порошок автор отримував з дешевих продуктів, зокрема рідкого скла. Встановлено, що вихідний порошок є рентгеноаморфним.

Важливим, на мій погляд, є встановлення оптимального режиму введення ПВП в систему. Попереднє розчинення ПВП в рідкому склі забезпечує утворення проміжного циклічного комплексу. Осадження за таких умов приводить до утворення більш структурно однорідного матеріалу.

Автор стверджує, що первинні частинки ПВП-магнійгідросилікату формуються на початкових стадіях процесу осадження із золю рідкого скла та макромолекул полімеру під дією солі магнію.

Лиття під тиском композиційних матеріалів на основі поліпропілену і модифікованого магнію гідросилікату приводить до утворення матеріалу з поліморфною кристалічною структурою. Присутність ПВП-силікатного наповнювача призводить до збільшення ступеня кристалічності композиційного матеріалу.

Визначення фізико-хімічних властивостей композиту підтверджує високу ефективність модифікованого наповнювача.

**У шостому розділі** приведені випробування розроблених модифікованих порошоків у виробничих умовах підприємств та наукових установ.

Випробування порошоків форстериту та шпінелі, модифікованих іонами  $\text{Cr}^{3+}$ , показали їх придатність до використання в оптоелектроніці та лазерній техніці. Така кераміка має практичне застосування завдяки прозорості в діапазоні довжин хвиль 200–370 нм.

Розроблений порошок S-TiO<sub>2</sub> випробувано як фотокаталізатор для очищення води у бактеріальній лабораторії. В результаті встановлено, що вода відповідає всім вимогам щодо споживання. Показано високу ефективність порошку в процесі газофазового розкладання летких органічних сполук, який не поступається зарубіжним комерційним фотокаталізаторам.

Порошок магнію гідросилікату, модифікований ПВП, випробуваний у виробничих умовах ТзОВ «Промислові системи» та «ВІКНАЛЕНД» для отримання поліпропіленового та полівінілхлоридного композитного матеріалу. В обох випадках отримані результати випробувань свідчать про вищі показники міцності, твердості, теплостійкості таких матеріалів порівняно з існуючими.

У заключній частині розділу Луцюк І.В. зробила підсумкові рекомендації щодо системного свідомого підходу до вибору методу модифікування керамічних порошоків в залежності від поставленої мети.

**У додатках** автор наводить результати рентгеноструктурного аналізу синтезованих порошоків, зокрема форстериту, шпінелі, титану(IV) оксиду; кінетики газофазового окиснення етанолу за участі синтезованих нанопорошків S-TiO<sub>2</sub> під дією УФ світла, акти виробничих випробувань синтезованих порошоків.

Зауваження до дисертаційної роботи:

1. Серед методів хімічного модифікування поверхні силікатних матеріалів має місце метод вилуговування. Однак в літературному огляді про нього не згадується.

2. Чим зумовлено вибір концентрації розчинів при одержанні порошку форстериту?



3. Чим обґрунтовано вибір сировинних матеріалів для синтезу порошку S-TiO<sub>2</sub> – титану тетрабутилату та тіосечовини?

4. Автор стверджує, що саме режим за яким до рідкого скла додається ПВП з подальшим осадженням сіллю магнію дає змогу одержати продукт, який за властивостями суттєво відрізняється від інших. Однак не зрозуміло яких саме?

5. Що розуміється під терміном «кристалічна структура» в полімерах?

6. За рахунок яких чинників має місце зменшення собівартості порошків та підвищення економічної ефективності при їх застосуванні?

Слід відзначити, що вказані зауваження не зменшують загальної цінності дисертаційної роботи.

**Висновок.** Дисертаційна робота Луцюк Ірини Володимирівни “Фізико-хімічні основи технологій хімічно модифікованих оксидних керамічних порошків технічного призначення” є завершеною науково-дослідною роботою, яка вирішує важливу науково-прикладну проблему в неорганічному матеріалознавстві – розроблення технологій модифікованих оксидних керамічних порошків технічного призначення шляхом їх хімічного модифікування. За актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх достовірністю та практичною значимістю робота задовольняє вимогам пп. 9, 10, 12 “Порядку присудження наукових ступенів” затвердженого Постановою Кабінету міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р., а її автор – Луцюк Ірина Володимирівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Офіційний опонент,  
перший проректор,  
завідувач кафедри хімічної  
технології кераміки та скла  
Державного вищого навчального закладу  
«Український державний  
хіміко-технологічний університет»  
доктор технічних наук, професор

Підпис Голеуса В.І. завіряю  
Вчений секретар ДВНЗ УДХТУ



Голеус В.І.

Охтіна О.В.