

67.72-94/3
05.10.16

ВІДГУК

*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. Одним із важливих завдань сучасного матеріалознавства є розробка нових функціональних матеріалів на основі високодисперсних оксидних порошоків. Це пов'язано з тим, що оксидні спечені матеріали мають високі показники жаростійкості, твердості, корозійної стійкості. Разом з тим, важливими їх характеристиками є високі електричні, оптичні та механічні властивості.

Під час розробки нових видів технічної кераміки необхідним є забезпечення стабільності їх властивостей, що сприяє підвищенню надійності експлуатації виробів у різних умовах. Це викликає необхідність відходу від традиційних технологій і розроблення нових, серед яких перспективними є хімічні способи синтезу, що дозволяють отримувати неагломеровані порошки заданого хімічного, гранулометричного складу певної морфології. Крім цього слід зазначити, що однією з переваг цих способів синтезу є простота, доступність сировинних матеріалів і обладнання, можливість отримувати порошки при значно менших температурах.

Одним із способів покращення властивостей матеріалів, який успішно використовується в технології скла, цементу, полімерів та ін., є хімічне модифікування, про що свідчать роботи багатьох вчених. Втім використання системного підходу до вибору модифікаторів та обґрунтування технологічних параметрів модифікування високодисперсних порошоків для виготовлення функціональних матеріалів дотепер не відбувалось.

В зв'язку з цим дисертаційна робота Луцюк І.В. є безсумнівно актуальною та спрямована на вирішення кола завдань, які у сукупності дозволяють розв'язати важливу науково-практичну проблему синтезумодифікованих оксидних порошоків для отримання на їх основі високоефективних керамічних виробів технічного призначення.

Актуальність теми підтверджується тим, що дослідження виконано згідно з науковим напрямом кафедри та в межах держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Луцюк І.В. є високою й базується на аналізі літературних джерел за даною проблемою, гармонійній постановці мети і задач дослідження, використанні сучасних методів дослідження, зіставленні і критичному аналізі отриманих результатів та забезпечується застосуванням

цілого ряду сучасних взаємодоповнюючих методів досліджень, відтворюваністю результатів, їх взаємоузгодженістю і відповідністю до відомих з літератури даних вітчизняних та іноземних вчених.

Висновки дисертації є виваженими, ґрунтуються на одержаних особисто здобувачем результатах і показують наукову новизну і практичну значущість роботи, сформульованих в дисертаційній роботі результатів дослідження.

Наукова новизна отриманих здобувачем результатів. Враховуючи існуючі публікації та зміст дисертаційної роботи, яка розглядається, можна підтвердити, що в ній:

– вперше розроблено системний підхід для покращення експлуатаційних властивостей технічної кераміки, отриманої з оксидних порошків шляхом цілеспрямованого науково обґрунтованого модифікування структури, встановлено механізм модифікування оксидних порошків і запропоновано алгоритм вибору модифікуючого агенту залежно від виду, ступеня кристалічності та призначення порошків;

– поглиблено наукові уявлення про процес гелеутворення золів та встановлено чинники, які сприяють золь-гель переходу (аніонний залишок солей магнію, рН титановмісних золів);

– теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено особливість мінералізуючої дії флюорвмісних сполук різної природи і агрегатного стану на утворення форстериту;

– запропоновано принципи модифікування структури форстериту, шпінелі та гранату іонами Cr^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{4+} ; встановлено механізм формування твердих розчинів заміщення та їх склад;

– встановлено вплив іонних радіусів іонів-модифікаторів Cr^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+} на величину об'ємної провідності форстеритової кераміки;

– теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено механізм формування нанокристалічних порошків S-TiO₂, запропоновано ймовірну структуру атомних угруповань на поверхні S-TiO₂;

– вперше встановлено вплив технологічних особливостей введення полівінілпіролідону (ПВП) на процес осадження натрієвого рідкого скла під дією магнію хлориду і виявлено умови отримання ПВП-магнійсилікатного композиту з рівномірним розподілом макромолекул ПВП та регульованим розміром частинок;

– встановлено вплив ПВП-магнійсилікатного композиту на надмолекулярну структуру поліпропілену (ПП) внаслідок наявності додаткових центрів кристалізації і її взаємозв'язок із технологічними, фізико-механічними та теплофізичними властивостями поліпропіленових композитів.

Практичне значення результатів дисертації полягає у розробленні золь-гель технології модифікованих нанодисперсних порошків форстериту, шпінелі, ітрієвоалюмінієвого гранату для отримання технічної кераміки, порошку титану(IV) оксиду модифікованого Сульфуром з метою отримання фотокаталізаторів для очищення промислових стічних та водопровідних вод, а

також модифікованого ПВП порошку магнію гідросилікату для полімерних матеріалів технічного призначення.

За результатами роботи розроблені порошки пройшли промислові випробування на ТЗОВ НВП “Стеліт” (м. Львів), НВП “Карат” (м. Львів), ВАТ “Рівненський радіотехнічний завод” (м. Рівне), ТЗОВ “Промислові Системи” та ТОВ “ВІКНАЛЕНД”, у наукових лабораторіях інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України (м. Київ), ДВНЗ “Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника” (м. Івано-Франківськ), у лабораторії ДЗ “Підгаєцька епідеміологічна станція” МОЗ України.

Теоретичні, технологічні та методологічні розробки, наведені в дисертації, впроваджені у навчальний процес.

Повнота викладення результатів в опублікованих матеріалах цілком 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. У цих роботах повною мірою відображені основні результати дисертації. Особистий внесок здобувача в сумісних публікаціях є підтвердженим.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота за обсягом та структурою відповідає існуючим вимогам. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Робота викладена на 245 сторінках основного тексту при загальному обсязі 332 сторінок.

У вступі чітко поставлена мета та сформульовані задачі досліджень, які відповідають назві дисертації.

Перший розділ присвячений аналізу літературних даних, пов'язаних із тематикою дисертації. Наведено ряд відомих оксидних керамічних порошків, які є основою значної кількості конструкційних та функціональних матеріалів. Показано, що властивості цих матеріалів у значній мірі залежать від розмірів, структури, чистоти та властивостей вихідних порошків. Проаналізовано відомі підходи та методи покращення експлуатаційних характеристик порошків і виробів в цілому. Висвітлено теоретичні основи механізму фізичного і хімічного модифікування оксидних порошків. Розділ завершується постановкою задачі дисертаційної роботи.

У *другому розділі* наведена характеристика вихідних матеріалів, що використовуються в роботі. Описано методи одержання порошків та виробів на їх основі, а також методики стандартизованих та спеціальних випробувань. Представлені дані свідчать про високу кваліфікацію здобувача та намагання одержати максимальну кількість експериментальних даних при мінімальних витратах матеріальних ресурсів та часу.

Третій розділ присвячений аналізу закономірностей золь-гель переходу в системах $MgO-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3$, $Y_2O_3-Al_2O_3$ та встановленню механізму хімічного модифікування порошків форстериту, алюмомагнезійної шпінелі та

ітрієво-алюмінієвого гранату за рахунок гетеровалентного ізоморфного заміщення іонами-модифікаторами іонів основного компоненту з утворенням твердих розчинів заміщення.

Значна увага у цьому розділі присвячена дослідженню мінералізуючої дії флюорвмісних добавок на зниження температури форстеритоутворення і характеру розподілу їх в матриці, що підтверджено методами ДТА, РФА та ІЧС.

Заслужують на увагу дослідження, пов'язані з визначенням фазового складу та параметрів кристалічної структури синтезованих порошків методами РФА та РСА аналізів. При цьому слід зазначити, що якісний РФА проводили шляхом порівняння експериментальних дифрактограм з еталонними дифрактограмами з бази Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD) PDF-2. Уточнення параметрів кристалічних структур проводилося повнопрофільним методом Рітвельда, з використанням комплексу програм структурного аналізу WinCSD, що свідчить про високий рівень проведених досліджень.

У четвертому розділі детально вивчені та проаналізовані процеси приготування титановмісних золів та гелеутворення, що відбувається в них. Досліджено вплив рН середовища на гелеутворення золів, хоча в кінцевому результаті не вдалося отримати чіткого уявлення щодо використання запропонованих автором кислот.

Важливими як з наукової, так і з практичної точок зору є результати дослідження впливу температури і умов сушіння, температури випалу на морфологію порошку титану(IV) оксиду.

Автором встановлено механізм іонної імплантації Сульфуру в поверхневі шари TiO_2 . Важливими є результати, які підтверджують сегрегацію Сульфуру до поверхні наночастинок анатазу. При цьому РФЕС і РЕА встановлено, що вміст Сульфуру в поверхневих шарах в 10 разів більше, ніж в об'ємі порошку.

П'ятий розділ присвячено фізико-хімічним засадам отримання на основі натрієвого рідкого скла дрібнодисперсного ПВП-силікатного наповнювача і встановлено умови отримання полімеркомпозиційного матеріалу з рівномірним розподілом макромолекул ПВП та регульованим розміром частинок.

Експериментально встановлено, що на процес сумісного осадження рідкого скла і ПВП впливають концентраційні чинники, модуль рідкого скла та спосіб введення полімеру в систему.

Значна увага у цьому розділі присвячена питанням впливу природи та вмісту ПВП-силікатного наповнювача на морфологію, теплофізичні і фізико-механічні властивості поліпропілену.

У шостому розділі наведені результати виробничих випробувань, що свідчить про практичну значимість роботи і перспективність практичного використання результатів досліджень.

Аналіз змісту дисертації Луцюк Ірини Володимирівни дає змогу оцінити її як **закінчену наукову роботу**, результати якої мають достовірну науково-

технічну інформацію щодо дослідження процесів модифікування оксидних порошків різних складів для отримання функціональних матеріалів із наперед заданими властивостями.

Обґрунтованість результатів досліджень базується на відповідності сучасним положенням теорії та практики в області хімії, кристалографії та технології технічної кераміки щодо впливу модифікаторів на процеси структуро-, фазоутворення, а також на застосуванні сучасних взаємодоповнюючих методів аналізу при вивченні цих процесів.

У загальних висновках викладено основні наукові результати роботи, що відображають шляхи вирішення задач досліджень та досягнення мети роботи.

Оформлення роботи відповідає вимогам основних положень Департаменту атестації кадрів Міністерства освіти та науки України. Робота викладена з використанням сучасної термінології фізичної хімії силікатів, кристалографії та технічної кераміки. Рисунки, схеми та таблиці в достатній мірі доповнюють текстовий матеріал.

Автореферат здобувача передає зміст основних наукових положень, практичне значення та висновки роботи. Дисертаційна робота та автореферат оформлені згідно з вимогами, які стосуються докторських дисертацій в Україні.

Зауваження до дисертації:

1. Огляд літератури є надто деталізованим і об'ємним, а кількість використаних джерел інформації, на мою думку, є надмірною.

2. Для підтвердження деструктивних процесів, які відбуваються в ксерогелях системи $MgO-SiO_2$ з використанням мінералізаторів (рис. 3.19) доцільно було б привести криві втрати маси.

3. Структурні параметри елементарних комірок доцільно було б привести в одиницях системи СІ (нм, а не Å).

4. У розділі 4 (підрозділ 4.1, стор. 148-152) детально описано процеси гідролізу титан-органічних сполук. На мою думку, цей підрозділ слід було б віднести до огляду літератури.

5. У розділі 5.3.2.1 автор стверджує про покращення фізико-механічних властивостей полімеркомпозиційних матеріалів, модифікованих силікатним наповнювачем, зокрема границі міцності на розривання, поверхневої твердості, однак конкретних значень цих параметрів не наведено.

6. Потребують пояснення залежності, приведені на рис. 7 автореферату, оскільки його назва не відповідає змісту.

7. Автор наголошує, що для інтенсифікації форстеритоутворення в розчин доцільно вводити іони F⁻ через рідкий агент, зокрема кислотою H_2SiF_6 . В чому полягає дія кислоти, якщо температура форстеритоутворення при її введенні не зменшується?

8. Цікавим є питання щодо способу оцінки ефективності анортиту, модифікованого Сульфуром як очисника питної води. Яку максимальну ступінь забруднення води (за концентрацією кишкових паличок) можна знешкодити при використанні порошку модифікованого анортиту?

9. Матеріал автореферату не містить інформації щодо розроблених автором технологій виготовлення виробів на основі модифікованих порошків, хоча задача така була поставлена і висновок щодо вирішення цієї задачі є (п.11 висновки).

10. Яка максимальна кількість модифікованого порошку може бути отримана за розробленою технологією і яка собівартість його виготовлення (враховуючи закупівлю необхідного обладнання)?

11. Які позитивні наслідки має збільшення діелектричних витрат в інтервалі частот 1 кГц -1 МГц при модифікуванні порошку форстеритової кераміки іонами хрому.

Наведені зауваження не мають принципового характеру і не знижують теоретичної та наукової-практичної цінності роботи.

В цілому дисертація “Фізико-хімічні основи технологій хімічно модифікованих оксидних керамічних порошків технічного призначення” виконана на високому науково-технічному рівні, при виконанні роботи одержані важливі теоретичні та практичні результати, що мають важливе значення для технічної кераміки.

Висновок. Вважаю, що дисертація “Фізико-хімічні основи технологій хімічно модифікованих оксидних керамічних порошків технічного призначення” Луцюк Ірини Володимирівни, відповідає вимогам “Порядку присудження наукових ступенів” затвердженого Постановою Кабінету міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р., зокрема, щодо наукової новизни і практичного значення, обґрунтованості і вірогідності сформульованих наукових положень, висновків і рекомендацій, повноти і завершеності дисертаційної роботи, а її автор – Луцюк І.В. заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Офіційний опонент,
завідувач науково-дослідної частини
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»
доктор технічних наук, професор

Г.В.Лісачук

