

67-72-94/2  
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 роботи.** Дисертаційна робота Луцюк І.В. присвячена фундаментальному дослідженню технологій отримання керамічних порошків з модифікованою структурою та розробки системного підходу до вибору способу модифікування з метою одержання порошків із заданими властивостями.

Сучасне матеріалознавство все більш не задовольняє синтез порошків і кераміки на їх основі відомих систем. В даний час існує можливість на основі базових систем і складів отримувати модифіковані матеріали із зміненими властивостями, причому особливо не змінюючи саму технологію. Основою цієї технології є золь-гель метод.

Використання цієї технології дозволяє в розчиненому стані здійснювати модифікування системи необхідними інгредієнтами, одержувати гомогенний однорідний розчин, з подальшим термообробленням та отриманням готового порошку. Впровадження певних іонів в структуру порошку або поверхневої імплантація дає змогу отримувати нові матеріали з високими наперед заданими властивостями.

Аналізуючи роботи зарубіжних вчених і дану роботу можна з впевненістю стверджувати, що напрямок, представлений Луцюк І.В. відповідає рівню світових досліджень. Тому жодного сумніву щодо актуальності та наукової новизни не виникає.

Дисертаційна робота Луцюк І.В. розвиває фундаментальний напрямок - цілеспрямоване хімічне модифікування оксидних керамічних порошків із заданими властивостями. Такий підхід дає змогу розширити можливості хімічної технології тугоплавких неметалічних матеріалів з метою досягнення необхідних результатів.

Важливим є той факт, що дана робота виконувалась згідно плану науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології силікатів НУ «Львівська політехніка» у рамках держбюджетних тем (номери держреєстрації 0109U001152, 0111U001216).

**Наукова новизна та достовірність наукових досліджень.** Наукова новизна результатів полягає в розробленні фізико-хімічних основ технології хімічно модифікованих керамічних порошків. Слід зазначити, що вперше систематизовано різні за механізмом способи хімічного модифікування та сформульовано рекомендації до вибору конкретного способу для отримання керамічних виробів із заданими експлуатаційними властивостями.

Важливими і фундаментальними є результати розрахунків кристалохімічних параметрів структурних елементів модифікованих форстериту та шпінелі.

На основі вивчення фазоутворення при термообробленні порошків встановлено мінералізуючу дію іонів  $F^-$  та вплив агрегатного стану реагенту на ефективність дії.

Автором розвинуто теоретичні аспекти золь-гель технології та доповнено її оригінальними рішеннями. Так при одержанні шпінелі і гранату як гелеутворюючий агент використовуються цитратна кислота. Вивчено особливості її застосування, встановлено оптимальне мольне співвідношення компонентів при отриманні порошків заданого складу.

Значна частина наукових положень і результатів отримана вперше і вносить значний вклад в теорію фізико-хімії колоїдних систем, кристалохімію і практику неорганічного матеріалознавства.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій.** Наукові положення сформульовані достатньо аргументовано. Всі пункти наукової новизни в значній мірі підтверджені теоретичними та експериментальними дослідженнями. Беззаперечним доказом достовірності наукових положень і висновків є узгодження результатів досліджень, їх апробація у лабораторних і виробничих умовах ряду наукових установ, підприємств та підтверджується результатами експериментальних даних.

Розрахунок структурних параметрів кристалічних модифікованих порошків здійснювався на основі РСА, використовуючи сучасні комп'ютерні програми. Визначення мікроструктури, фазового складу гелів та порошків на їх основі, аналіз процесів, що відбуваються під час термічного оброблення здійснювався на основі результатів сучасних методів фізико-хімічного аналізу: диференційно-термічного, електронномікроскопічного (ПЕМ та СЕМ), ІЧ-спектроскопічного, рентгенофазового (РФА), рентгеноструктурного (РСА), рентгеноемісійного (РЕА), рентгенофотоелектронноспектроскопічного (РФЕС), люмінесцентноспектроскопічного.

**Практичне значення** результатів дисертаційної роботи полягає у розробці золь-гель ефективних технологій хімічно модифікованих керамічних порошків на основі золь-гель методу, використовуючи різний підхід: гетерофазний ізоморфізм, іонну імплантацію, дифузійно-молекулярне модифікування. При цьому одержані порошки форстериту, шпінелі, гранату, титану діоксиду, магнію гідросилікату для кераміки технічного призначення, фотокаталізаторів, наповнювачів пластмас, що дає змогу вирішувати питання вдосконалення приладів за рахунок високоякісних складових, економії енергетичних ресурсів, екологічної безпеки та одержання полімерів з високими експлуатаційними показниками.

За результатами роботи розроблені модифіковані порошки для електротехнічного лазерного приладобудування випробувані на ТзОВ НВП "Стеліт" (м. Львів), НВП "Карат" (м. Львів), ВАТ "Рівненський радіотехнічний завод" (м. Рівне); фотокаталізатори для очищення стічних вод, що не поступають аналогічному зарубіжному Degussa P25, але дешевші за нього; наповнювачі полімерів, які випробувані в умовах ТзОВ "Промислові Системи", ТОВ "ВІКНАЛЕНД" та показали високу ефективність.

Теоретичні, технологічні та методологічні розробки, наведені в дисертаційній роботі, впроваджені і використовуються у навчальному процесі.

**Аналіз роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів теоретичного та експериментального матеріалу, загальних висновків та додатків. Список використаних літературних джерел включає 422 найменувань.

У першому розділі на основі аналізу технічної і патентної літератури вітчизняних та зарубіжних дослідників розглянуто проблему методів модифікування. Показано, що при використанні ефективної золь-гель технології доцільно застосовувати хімічне модифікування, а важливим питанням є вибір модифікуючого агенту.

У другому розділі наведено характеристику вихідних продуктів та реагентів, методики гідролізу етилсилікату та тетрабутоксититану, описано методики визначення властивостей золів, гелів та продуктів їх термооброблення, методи дослідження структури та фазового складу порошків та кераміки на їх основі.

У третьому розділі детально розглянуто умови синтезу модифікованих порошків форстериту, шпінелі та гранату. Важливим є результати, одержані автором, які показують, що аніонний залишок солі магнію по різному впливає на швидкість гелеутворення.

Встановлено, що іон  $F^-$  знижує температуру форстеритоутворення. Разом з тим ефективність його дії найвища у випадку використання рідкого агенту, зокрема  $H_2SiF_6$ .

Найважливішими, на мою думку, є результати хімічного модифікування іонами  $Cr^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ . Використовуючи сучасні комп'ютерні програми при обробці результатів РСА встановлено утворення твердих розчинів заміщення, визначено їх склад. Результати розрахунків можуть увійти в Міжнародну базу даних PDF-2.

Призначному обсязі експериментальних результатів хотілося б, однак, відчувати зміну властивостей порошків, яка хоч і є, але має обмежений характер.

Слід визначити, що в цьому розділі для отримання результатів широко використовувалися сучасні методи аналізу та розрахунків.

Четвертий розділ присвячено синтезу і модифікуванню методом іонної імплантації порошку титану(IV) оксиду Сульфуром. Слід відзначити, що це питання дуже важливе з практичної сторони, але є надзвичайно складним з теоретичної. Можу стверджувати, що приведений автором механізм такого модифікування є реальним і заслуговує на увагу. Отримані автором мікрофотографії яскраво підтверджують нанорозмірність та власне розташування Сульфуру на поверхні  $TiO_2$ . Слід відзначити, що приведені можливі зв'язки  $Ti-O-S$  або  $Ti-S-O$  мають гіпотетичний характер. Встановлено, що для синтезу порошків  $TiO_2$  з максимальним вмістом Сульфуру в розчині недостатньо лише збільшення його концентрації. Існує певний поріг, коли вміст Сульфуру є максимальним і складає 0,58 %(мас.).

Переконливим є той факт, що в результаті імплантації порошку Сульфуром, його фазовий склад не змінюється і представлений анатазом. Разом з тим тонкий шар сульфурвмісних частинок зміщує поглинання порошку світла

у видиму область, що забезпечує необхідний ефект і створює високоефективний фотокаталізатор.

Важливі як з наукової, так і практичної точок зору є результати дослідження впливу способу сушіння золів завдяки яким встановлено, що найефективнішим є гідротермальна обробка в автоклаві, за якої одержується нанодисперсний порошок з розвиненою поверхнею.

У п'ятому розділі розроблена технологія адсорбційно-молекулярного модифікування аморфного силікатного порошку як наповнювача полімерів. Завдяки введенню в колоїдний розчин водорозчинного полімеру – полівінілпіролідону одержаний порошок магнію гідросилікату набуває покращених властивостей. Подальше його використання дає змогу отримати композиційний полімерний матеріал з високими експлуатаційними властивостями.

На основі РФА, ІЧС аналізу встановлено, що ПВП-силікатний наповнювач збільшує ступінь кристалічності. Це, в свою чергу, зумовлене тим, що дрібнодисперсні частинки наповнювача виступають додатковими центрами кристалізації полімеру.

У шостому розділі приведені результати виробничої апробації порошоків форстериту та шпінелі у мовах ТЗОВ НВП «Стеліт», НВП «Карат», ВАТ «Рівненський радіотехнічний завод». Встановлено, що кераміка на основі цих порошоків володіє високими діелектричними властивостями. Проведені випробування показали, що нанопорошки форстериту та шпінелі, модифіковані іонами хрому можуть бути рекомендовані для виготовлення оптичної кераміки для оптоелектроніки та лазерної техніки.

Показано доцільність використання розробленого порошку S-TiO<sub>2</sub> як фотокаталізатора в органічному синтезі для очищення водопровідної води.

Застосування модифікованого порошку магнію гідросилікату в полімерних матрицях підтвердило його високу ефективність при виробництві полімерних виробів в промислових умовах ТЗОВ «Промислові Системи» та ТОВ «ВІКНАЛЕНД».

Зроблено економічну оцінку та екологічну значимість розроблених порошоків.

У додатках роботи представлені результати апробації порошоків та кераміки на їх основі в промислових умовах.

Висновки по результатах роботи в повному обсязі відображають значимість проведених досліджень. Всі результати повністю опубліковані в 48 наукових працях, серед яких 25 статей у фахових виданнях України та зарубіжних періодичних виданнях.

Разом з тим, необхідно відзначити певні недоліки і зауваження:

1. Дисертантка продемонструвала глибоке розуміння фізико-хімічних процесів гелеутворення в колоїдних розчинах та формування ультрадисперсних часток порошоків. Проте вибір агентів гелеутворення при одержанні досліджених в роботі порошоків здійснений на основі суто практичного досвіду та обмежується цитратною та хлористоводневою кислотами. Нажаль, поза увагою залишається великий пласт активаторів, як, наприклад, поліелектроліти.

Між тим, їх залучення до розгляду дозволило б досягти більшої глибини узагальнення та підвищило б теоретичну цінність результатів.

2. В роботі наведені дані про питому поверхню одержаних порошоків. Проте, як свідчить аналіз дисертації, цей показник в усіх випадках визначався «пост-фактум», та не був цільовим при виборі параметрів синтезу. Перевагу було віддано розмірам часток, які, насправді, далеко не завжди знаходяться в лінійній кореляції з питомою поверхнею. Але ж саме питома поверхня, а не дисперсність безпосередньо пов'язана з особливостями будови часток порошоків та з структурними наслідками їх модифікування.

3. Докладний аналіз будови твердих розчинів на основі шпінелей та форстериту, одержаних золь-гель-методами, на основі даних рентгенівської дифракції, є сильною стороною роботи. Але віднесення розширення максимумів на дифрактограмах виключно до мікродеформації кристалічних ґраток ігнорує інші можливі типи дефектів, які з високою імовірністю присутні в високоактивних ультрадисперсних порошках.

4. Згідно представлених в роботі даних стосовно порошоків оксиду титану, модифікованих сіркою, остання знаходиться в поверхневих шарах порошоків виключно у ступені окислення 6. Проте, у висновках (зокрема, пункт 7) йдеться про вірогідність присутності сполук із вмістом зв'язків – S–S–, що суперечить твердженням, наведеним в тексті дисертації.

5. Гідротермальний метод використаний дисертанткою для формування кінцевих порошоків з гелів. Але відомо, що можливості його застосування є значно ширшими. Зокрема, відомо, що у водних розчинах солей металів при температурах, вищих від 100 °С при підвищених тисках утворюються колоїдні системи, схильні до гелеутворення. Урахування цих процесів підвищило б як теоретичну цінність роботи, так і можливості одержання нових матеріалів.

Наведені зауваження та побажання носять рекомендаційний характер і не знижують наукової та практичної значимості дисертаційної роботи. Викладені в дисертації експериментальні дані і сформульовані наукові положення вичерпують мету роботи та поставлені задачі досліджень. Дисертація є вагомим внеском у розвиток теоретичних основ та технологій хімічно модифікованих порошоків для отримання цілого ряду матеріалів технічного призначення із заданими властивостями.

В цілому дисертаційна робота Луцюк Ірини Володимирівни “Фізико-хімічні основи технологій хімічно модифікованих оксидних керамічних порошоків технічного призначення” є комплексним науковим дослідженням, яке виконано на високому науковому рівні із використанням сучасних методів досліджень. За об'ємом експериментів, проведених особисто автором, їх науковою новизною та практичною цінністю, обґрунтованістю одержаних результатів, їх достовірністю можна зробити висновок про високий науковий рівень дисертанта.

Публікації за матеріалами дисертації та автореферат здобувача в повній мірі відображають її основний зміст.

**Висновок.** Вважаю, що дисертаційна робота Луцюк Ірини Володимирівни “Фізико-хімічні основи технологій хімічно модифікованих оксидних

керамічних порошків технічного призначення” є завершеним з точки зору сформульованої мети та поставлених задач дослідження, повністю 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 її завершеності, 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 відділу технології структурованих  
алмазовмісних композитів  
Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля  
НАН України  
доктор технічних наук, професор

Є.О. Пащенко

Підпис Є.О. Пащенко засвідчую:  
В.о. ученого секретаря  
ІНМ ім. В.М. Бакуля НАНУ  
кандидат технічних наук



В.В. Смоквина