



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Алтайский государственный университет»

пр-т. Ленина, 61, г. Барнаул, 656049
Тел. (385-2) 291-291. Факс (385-2) 66-76-26
E-mail: rector@asu.ru

ОГРН 1022201770106 ИНН 2225004738/КПП 222501001
д/с 20176188990 ОКПО 02067818
р/с 40501810401732000002 в ОТДЕЛЕНИЕ БАРНАУЛ г. Барнаул
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»
БИК 04 0173001

13.01.2020 № 10-2-21/05/49

на № от

Утверждаю
Проректор по НИР
ФГБОУ ВО «Алтайский
государственный университет»,
к.с.н. профессор
С.Г. Максимова



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный университет» на диссертационную работу Павловой Светланы Станиславовны «Синтез и свойства высокодисперсных порошков оксидных бронз Ti, Mo, W и материалов на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

1. Актуальность темы. Диссертация Павловой Светланы Станиславовны посвящена исследованию методов синтеза материалов с заданным комплексом свойств на основе сложных оксидов d-металлов, так называемых оксидных бронз, как основа таких материалов. Оксидные бронзы переходных металлов представляют собой нестехиометрические соединения с общей формулой M_xTO_n , в которых $T = Ti, Mo, W, Re, Ru, V, Nb, Ta, Pt$. Эти вещества проявляют самые разнообразные свойства от металлических до полупроводниковых. Интерес к нанопорошкам также связан с их применением в качестве исходного сырья при производстве керамических, магнитных и композиционных материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, присадок к смазочным материалам, деталей сложной конфигурации и др.

В то же время на пути практического применения этих фаз возникают проблемы их синтеза. Все известные на сегодняшний день методы получения оксидных бронз являются достаточно энергозатратными и продолжительными во времени.

Особый интерес представляет синтез щелочных оксидных бронз в виде высокодисперсных порошков, в том числе нанопорошков с регулируемым гранулометрическим составом и степенью дефектности. К тому же

уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины зачастую приводит к значительному изменению свойств.

Таким образом, разработка простых и дешевых методов получения высокодисперсных порошков оксидных бронз переходных металлов, а также выявление новых свойств, обусловленных их высокой степенью дисперсностью является **актуальной**.

Такие исследования позволят оптимизировать процесс получения высокодисперсных порошков, целенаправленно изменять их состав и физико-химические свойства.

Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологии и техники РФ. Работа выполнялась при поддержке проектов РФФИ «Научная работа молодых российских ученых в ведущих научных организациях Российской Федерации» № 10-02-90751 моб_ст, «Лазерная активация регенерационных процессов в вязкоупругих биологических тканях после импрегнирования наночастицами с аномально высоким фототермическим эффектом» № 15-42-00106.

2. Анализ новизны и научной значимости результатов диссертационной работы

К основным, наиболее значимым результатам, полученным диссертантом, и обладающим научной новизной следует отнести:

1. Впервые проведен СВС коррозионностойких материалов на основе оксидных бронз титана, молибдена и вольфрама. Состав шихты рассчитывается согласно стехиометрии реакции. Синтез в среде аргона позволил получить индивидуальные поликристаллические вещества: K_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$), Na_xTiO_2 ($0,25 \leq x \leq 0,5$), Rb_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$), Cs_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$), Na_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,30$), $Na_{0,04}WO_3$, $Na_{0,1}WO_3$, K_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,33$), $K_{0,1}WO_3$, $K_{0,5}WO_3$.

2. В работе предложен и впервые реализован механохимический синтез электропроводящих нанопорошков оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама. Получены нанопорошки следующих составов: K_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$), Na_xTiO_2 ($0,25 \leq x \leq 0,5$), Na_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,30$), K_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,33$), K_xMoO_3 ($0,1 \leq x \leq 0,40$), Na_xMoO_3 ($0,33 \leq x \leq 0,48$).

3. Впервые получены вольт-амперные кривые для оксидных бронз составов $K_{0,06}TiO_2$, $K_{0,5}WO_3$, $K_{0,1}WO_3$, $Na_{0,1}WO_3$, $Na_{0,04}WO_3$, $Na_{0,1}WO_3$. Кривые характеризуют их электрохимические свойства и выявляют сущность физико-химических процессов, протекающих на границе раздела фаз.

4. Впервые для нанопорошков оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама установлен аномально высокий фототермический эффект по отношению к излучению Er-волоконного лазера, открывающий перспективы использования материалов в электронной технике.

5. Разработан и впервые получен биогель, содержащий наночастицы оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама. Показана возможность

регенерации поврежденных хрящевых тканей при использовании биогеля за счет локального нагрева поврежденной зоны.

3. Практическая значимость результатов диссертационной работы

Полученные автором результаты и технические рекомендации позволяют использовать результаты и выводы диссертации для получения оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама, высокоэффективными, энергосберегающими методами. На основании результатов работы получены антикоррозионные покрытия для кузовной стали марки 08Юп на основе нанодисперсных оксидных бронз титана, обладающие высокой сплошностью, повышающие коррозионную стойкость металла при статическом воздействии агрессивных сред на 40-45%. Результаты работы внедрены в компании ООО «Прайс». Полученные лакокрасочные покрытия с добавками нанодисперсных оксидных бронз, сокращают время высыхания, водопоглощения и, соответственно, увеличивают коррозионную стойкость лакокрасочных покрытий. Автором показана возможность использования нанопорошков оксидных бронз в составе биогелей в качестве поглотителей излучения в лазерной медицине. Очень важным результатом работы является использование их в учебном процессе для подготовки специалистов в областях современного материаловедения.

Практическая значимость работы подтверждается получением 2 патентов Российской Федерации.

4. Оценка обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность и достоверность основных научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертации Павловой С.С., определяется критическим анализом известных данных по теме работы, сопоставлением экспериментальных результатов с литературными данными. Результаты получены с использованием современных методик проведения исследований и сертифицированных, поверенных измерительных приборов и оборудования; показана воспроизводимость экспериментальных данных в различных условиях с использованием независимых методов, обоснован выбор средств измерений и перечень определяемых структурных и физико-химических параметров исследуемых объектов и процессов.

5. Оценка соответствия диссертации установленным критериям

1. Диссертационная работа Павловой С.С. соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Сформулированные в диссертации цель и задачи выполнены. Диссертация и автореферат соответствуют формуле специальности 05.16.09 «материаловедение (металлургия)» в части «область науки и техники, занимающаяся разработкой новых материалов с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей

влияния состава, структуры, технологии», областям исследования паспорта специальности пп. 4 –разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой; 10 – разработка покрытий различного назначения (упрочняющих, износостойких и других) и методов управления их качеством.

Автореферат достаточно полно и ясно отражает содержание диссертации.

6. Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научной печати

По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 6 статьи в журналах из списка ВАК, баз данных Web of Science и Scopus, 8 статей в других изданиях, 2 патента РФ. Приведенные в диссертационной работе экспериментальные данные, положения и выводы опубликованы в открытой печати. Полученные данные доложены и обсуждены на международных и Всероссийских конференциях, а также представлены на выставках: 18-ая международная выставка химической промышленности и науки «Химия-2015», г. Москва и Открытой выставке научных достижений молодых ученых «Рост.УР», 13 декабря 2018 г., г. Томск.

7. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные автором результаты и технические рекомендации позволяют специалистам:

1. Применять для получения нестехиометрических соединений редких металлов метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, позволяющий регулировать состав получаемого продукта.
2. Использовать полученные вещества для увеличения коррозионной стойкости лакокрасочных покрытий на стальных поверхностях.
3. Использовать нанопорошки оксидных бронз в составе биогелей в качестве поглотителей излучения в лазерной медицине.

8. Замечания по работе

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**:

1. В таблице 4 (стр. 20) не указано к какому количеству вещества отнесены термодинамические характеристики: кДж/моль или кДж/(моль·атом).
2. На стр. 21 приведено не совсем удачное выражение «валентные и зоны проводимости образованы смешиванием 5d-орбиталей молибдена и 2p-орбиталей кислорода». Видимо, автор имел ввиду то, что валентная зона и зона проводимости образованы вследствие перекрывания 5d-электронных орбиталей молибдена и 2p-орбитали кислорода.

3. Говоря об энергозатратности и энергоэффективности методов получения бронз, автору неплохо было бы привести экономические или технологические характеристики процессов синтеза СВС и другими методами.
4. Не совсем удачный заголовок раздела 1.4 (стр.27) «Новые технологии синтеза». Метод СВС известен с 60^{-ых} годов 20 века. Разработан группой научных сотрудников института под руководством А.Г. Мержанова. Примерно с этих же пор известен и метод механосинтеза.
5. На стр. 46 (рис. 16 Установка для проведения СВС) не указаны основные блоки, входящие в установку.
6. При описании методики химического анализа оксидных бронз не указано, какие компоненты в них анализировали, какие окислители использовали.
7. Не закончены фразы на стр. 47 (абзац 3): «Качественный фазовый анализ позволяет разделять и идентифицировать отдельные фазы гетерогенной» и на стр. 62 в предпоследнем абзаце: «В атомном полупроводнике при рассеянии на акустических фонах плотность тока в соответствие с кинетической теорией равны».
8. На стр. 64 кривая изменения скорости массы приведена как DTC, а не DTG.
9. На стр. 67 приведено не совсем удачное выражение «Известно, что при 0 К энтропия веществ в кристаллическом состоянии равна нулю». Но в соответствие с III законом термодинамики «энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю». Но это положение не реализуется вследствие дефектов кристаллических решеток и, соответственно, нарушения равновесия. Поэтому, в выражение, приведенное автором, надо бы добавить «для веществ с идеальной кристаллической решеткой».
10. На стр. 101. В табл. 18 не понятно, что означает величина « α » и на что указывает параметр «время». Видимо, автор имел ввиду степень превращения бронз и время устойчивости в различных условиях.

Но отмеченные замечания не снижают достоинств и общей положительной оценки диссертации. Автором проделана очень большая и сложная работа, получены интересные данные по синтезу бронз переходных металлов, их свойствам и применению.

9. Заключение

Ведущая организация считает, что диссертационная работа Павловой С.С. «Синтез и свойства высокодисперсных порошков оксидных бронз Ti, Mo, W и материалов на их основе» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, связанной с разработкой физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-

механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой, а также с разработкой покрытий различного назначения (упрочняющих, износостойких и других) и методов управления их качеством

По актуальности, новизне и практической значимости результатов диссертационная работа Павловой С.С. соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней (п. 9), а соискатель Павлова Светлана Станиславовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – материаловедение (металлургия).

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на заседании физической и неорганической химии ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет» 26 декабря 2019 г. Протокол № 4.

Отзыв составил:

Доктор химических наук, профессор,
кафедры физической и неорганической химии
ФГБОУ ВО «Алтайский
государственный университет»
656049, г. Барнаул, пр. Красноармейский, 90,
Тел.: +7 (3852) 66-74-92
e-mail: novozhenov@email.asu.ru

 В.А. Новоженов



ПОДПИСЬ СОКРУП
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ
УЧ. МОДЕЛЬНАЯ БУ.
