

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Павловой Светланы Станиславовны

(Ф.И.О. соискателя)

на тему: Синтез и свойства высокодисперсных порошков оксидных бронз Ti, Mo, W и материалов на их основе

по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в металлургии)

на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Известно, что так называемые оксидные бронзы представляют собой фазы внедрения щелочных или других электроположительных металлов в кристаллическую решетку оксида переходного металла. Благодаря уникальному сочетанию кристаллической и электронной структуры оксидные бронзы обладают разнообразными оптическими и электрическими свойствами. В частности, для них характерен смешанный ионно-электронный тип проводимости. Щелочные оксидные бронзы давно и успешно используются в качестве компонентов различных функциональных неорганических материалов. Особый интерес представляют высокодисперсные порошки оксидных бронз, в том числе нанопорошки, потенциально являющиеся сырьем в производстве магнитных и композиционных материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, присадок к смазочным материалам и др.

### **Актуальность диссертационной работы**

Актуальность диссертационной работы Павловой С.С. заключается в разработке новых энерго- и ресурсосберегающих методов синтеза порошков оксидных бронз и исследовании физико-химических свойств материалов, полученных на их основе. Чрезвычайно актуальны прикладные аспекты работы, поскольку те свойства, которые автору удалось зарегистрировать впервые для данного класса соединений, являются уникальными (в первую очередь, фототермический эффект). Это позволит в ближайшей перспективе использовать высокодисперсные порошки оксидных бронз в качестве компонентов биофункциональных материалов, эффективных защитных покрытий и др.

### **Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Научные положения, выносимые на защиту, обоснованы и подтверждены результатами рентгенофазового и химического анализа, электронной микроскопии,

термического анализа, инверсионной вольтамперометрии, а также данными, полученными при измерении электрической проводимости.

### **Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Достоверность полученных результатов подтверждается их сравнением с литературными данными, а также их сопоставлением друг с другом при использовании разных подходов и методов исследования.

Новизна работы заключается в том, что автором впервые проведен синтез ряда оксидных титановых и вольфрамовых оксидных бронз щелочных металлов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Разработан новый механохимический способ синтеза оксидных бронз титана, молибдена и вольфрама, выявлены факторы, влияющие на возможность и глубину протекания синтеза. Изучены электрохимические свойства полученных соединений. Для ряда образцов записаны вольтамперные кривые, демонстрирующие возможность использования оксидных бронз в качестве чувствительных электродных материалов. Для нанопорошков оксидных бронз зафиксирован и описан так называемый фототермический эффект, открывающий возможность использовать эти наночастицы в качестве компонентов биофункциональных материалов в лазерной медицине.

### **Значимость для науки и практики полученных автором результатов**

Автором предложены новые эффективные методы синтеза оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама. На основе мелкодисперсных порошков оксидных бронз титана разработано и получено антикоррозионное покрытие для кузовной стали, которое значительно повышает коррозионную стойкость стали при статическом воздействии агрессивных сред. Получено антикоррозионное лакокрасочное покрытие с добавками порошков оксидных бронз титана. Результаты диссертационной работы внедрены в производство.

### **Содержание диссертации, ее завершенность**

Диссертация С.С. Павловой состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 199 наименований и приложения.

**Во введении** обоснована актуальность и новизна проведенного исследования. Изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** дан содержательный литературный обзор по структуре, свойствам и способам получения оксидных бронз титана, молибдена и вольфрама. Показано

разнообразие структурных типов этих соединений, описаны их химические и физические свойства. Рассмотрены физико-химические основы механосинтеза и СВС.

**Во второй главе** изложены методы исследования, используемые в работе. Описаны методики получения и изучения физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик защитных покрытий.

**В третьей главе** представлена разработка методики СВС оксидных бронз титана и вольфрама, отработка параметров синтеза. Проведена предварительная оценка возможности протекания реакции в режиме СВС, выбран оптимальный состав шихты.

**В четвертой главе** показана возможность протекания синтеза оксидных бронз титана, молибдена и вольфрама в режиме помола. Выявлены условия, способствующие увеличению выхода целевого продукта.

**В пятой главе** описана методика разделения полученных частиц оксидных бронз на фракции, определен гранулометрический состав отдельных фракций. Представлены результаты исследования химических, электрохимических и фототермических свойств порошков оксидных бронз различной дисперсности. Описаны способы получения защитных покрытий, а также их антикоррозионные свойства.

Структура и содержание диссертационной работы соответствуют сформулированным целям и задачам. Полученные автором результаты, а также выводы, сделанные в работе, обладают научной новизной. Завершенность исследования подтверждается патентами Российской Федерации, а также внедрением материалов, полученных в диссертационной работе, в практическую деятельность одной из сервисных компаний малого бизнеса г. Ханты-Мансийска.

#### **Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации**

Хочется отметить, что в диссертационной работе С.С. Павловой четко прослеживаются взаимосвязи «состав – структура – свойства», причем под структурой понимается как строение индивидуального вещества, так и строение материала, полученного на основе тех или иных веществ. Все свойства веществ и материалов, изученные автором, в том числе выявленные впервые (фототермический эффект), являются структурно-зависимыми. Безусловным достоинством диссертационной работы Павловой С.С. является выбор перспективного метода получения тугоплавких веществ – СВС. Использование яркостной пирометрии в сочетании с высокоскоростной камерой при изучении кинетики СВС-процесса открывает широкие возможности изучения механизма протекающих реакций.

Достоинствами работы также являются ее уникальные прикладные результаты.

### **Замечания по диссертационной работе:**

1. К сожалению, в работе не использованы программы для расчета термодинамических параметров СВС-процесса – расчет проведен вручную. Очевидно, что использование расчетных программ позволяет учесть большее число параметров синтеза и получить более точные результаты. Однако в защиту соискателя упомяну об известной проблеме исходных данных (их отсутствии в справочной литературе), таких как энтальпии образования, теплоемкости компонентов шихты и продуктов реакции.

2. В работе использован уникальный пирометрический комплекс, но данных, полученных с его помощью, не так уж много. Это распределение температур и оценка скорости волны горения. Выводов относительно механизма СВС автор не делает.

В связи с этим замечанием хотелось бы задать соискателю вопрос: каковы возможности метода яркостной пирометрии при описании кинетики СВС? Каковы недостатки этого метода?

Отмечу, что указанные замечания не затрагивают основных выводов работы и выносимых на защиту положений и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы.

### **Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.**

Диссертационная работа Павловой С.С. является законченной самостоятельной научно-исследовательской работой, в которой проведено систематическое исследование оксидных бронз титана, молибдена и вольфрама, а также материалов на их основе. Приведенные в диссертационной работе результаты можно классифицировать как новые, обоснованные и имеющие большое практическое и научное значение.

Основные результаты диссертации отражены в 6 статьях из перечня ВАК и Scopus, а также доложены на 8 международных и российских научных конференциях. Получено 2 патента РФ. Автореферат в полной мере отражает основные выводы и содержание работы.

Считаю, что диссертация Павловой Светланы Станиславовны «Синтез и свойства высокодисперсных порошков оксидных бронз Ti, Mo, W и материалов на их основе» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной для развития современного материаловедения задачи получения новых материалов с комплексом важных эксплуатационных свойств, и соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. «842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает

