

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Елизаветы Петровны Симоненко

«Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Область неорганического материаловедения, связанная с созданием новых керамических материалов, выдерживающих воздействие температур выше 2000°C, в настоящее время интенсивно развивается как в нашей стране, так и за рубежом. Перспективность материалов на основе диборидов циркония и гафния, модифицированных карбидом кремния, для изготовления деталей с низким радиусом кривизны (единицы и доли миллиметров), в целом, является общепризнанной. Поэтому наиболее остро стоит задача улучшения их свойств (повышения окислительной устойчивости и оптимизации механических характеристик, прежде всего, трещиностойкости) путем введения наноразмерных добавок некоторых карбидов и оксидов металлов. При этом производство тугоплавких бинарных соединений как компонентов высокотемпературных композиционных материалов в высокодисперсном состоянии в России отсутствует. В связи с вышесказанным, несомненна **актуальность** диссертационного исследования Е.П. Симоненко, посвященного разработке научных основ синтеза высокодисперсных тугоплавких карбидов и оксидов металлов как компонентов перспективных ультравысокотемпературных материалов на основе HfB_2 и ZrB_2 , модифицированных SiC , и апробации новых подходов к созданию такого рода материалов.

Научная новизна: В своей работе автор разработала и реализовала на практике новые подходы к получению высокодисперсных сверхтугоплавких карбидов, включая системы $TaC-ZrC$ и $TaC-HfC$, имеющие рекордно высокие температуры плавления, карбида кремния и оксидов металлов, прежде всего с использованием золь-гель технологии, которые дают возможность синтезировать как нанопорошки, так и тонкие пленки и модифицирующие матрицы композиционных материалов, что важно для улучшения окислительной стойкости и механических свойств материала в целом.

Разработанные методы и исследование режимов синтеза позволили практически на 1000° снизить температуру синтеза сверхтугоплавких карбидов (до 1100-1500°C) и получить продукты с размерами частиц ниже 100 нм.

Установлена высокая химическая активность составов $\text{SiO}_2\text{-C}$, полученных золь-гель методом, что дает возможность изготовления при их горячем прессовании пористой наноструктурированной карбидокремниевой керамики при относительно низких температурах без добавления спекающих добавок, исключив отдельную стадию синтеза нанодисперсного порошка, и повышает энергоэффективность процесса.

В качестве альтернативного метода изучена полимерная технология изготовления пористой (до 84 %) карбидокремниевой керамики с использованием природного сырья – диатомитового порошка.

Показана принципиальная возможность значительного понижения температуры изготовления ультравысокотемпературных керамических материалов состава HfB_2/SiC (10÷65 об. % SiC) при применении нового метода, объединяющего стадии горячего прессования керамики из порошка $\text{HfB}_2/\text{SiO}_2\text{-C}$ и карботермического синтеза нанокристаллического карбида кремния. Определено, что данный метод является более эффективным с точки зрения энергетических затрат, дает возможность избежать дополнительных стадий получения высокодисперсного порошка SiC , смешения и совместного помола порошков HfB_2 и SiC . Установлено, что понижение температуры процесса приводит к формированию более дисперсной структуры карбида кремния (средний размер кристаллитов составил 20-50 нм), которая способствует существенному повышению окислительной стойкости материала HfB_2/SiC в целом.

Осуществленные эксперименты по изучению воздействия на поверхность модельных керамических материалов HfB_2/SiC высокоэнтальпийных потоков воздуха позволили получить новые сведения о стабильности в данных условиях также образцов, обладающих высокой пористостью и повышенным по сравнению с рекомендуемым в литературе содержанием карбида кремния благодаря формированию в объеме окисленной области защитного слоя боросиликатного стекла.

Отметим, что новизна выполненных исследований подтверждена 11 патентами на изобретение РФ, два из которых внесены Роспатентом в список «100 лучших изобретений России» за 2009 г.

Практическая значимость: Как известно, в Российской Федерации практически отсутствует (за редким исключением) даже малотоннажное производство высокодисперсных порошков тугоплавких карбидов и оксидов металлов, перспективных в качестве компонентной базы высоко- и ультравысокотемпературных композитов и покрытий, поэтому практическая значимость рассмотренной работы бесспорна. Помимо этого большое прикладное значение имеют и разработанные подходы к получению композиционных порошков HfB_2/SiC , в которых карбид кремния является нанокристаллическим и которые могут быть применены для создания защитных покрытий C_f/C -, C_f/SiC - и SiC/SiC -композитов, а также керамических материалов состава HfB_2/SiC (10÷65 об. % SiC) с повышенной окислительной стойкостью.

Рассмотренная диссертация состоит из введения, семи глав (среди которых обзор литературы, методическая глава и пять экспериментальных глав), заключения, выводов, рекомендаций и перспектив дальнейшей разработки темы, списка литературы (570 ссылок) и двух приложений; работа изложена на 550 страницах, содержит 286 рисунков и 45 таблиц.

В обзоре литературы тщательно и подробно проанализированы особенности окисления ультравысокотемпературных материалов на основе боридов металлов и их нагрева под воздействием гиперзвуковых газовых потоков, а также методы получения как перспективных материалов, так и компонентов для улучшения их характеристик – тугоплавких карбидов и оксидов металлов. Необходимо отметить, что в работе грамотно и уместно использованы элементы наукометрического исследования, что подтверждает сделанные автором выводы по современному состоянию проблемы.

Во второй главе собрана информация об использованных реагентах и методах физико-химического исследования, при этом обозначены ссылки на совместные работы с коллегами.

Третья глава посвящена экспериментам по изучению воздействия на модельные образцы ультравысокотемпературных керамических материалов состава HfB_2/SiC потока диссоциированного воздуха. Показано, что установившаяся в результате на поверхности температура значительно выше 2000°C не приводит к катастрофическому разрушению даже пористых образцов (в том числе и при больших временах воздействия – 30-40 мин). Это дало возможность сделать важные выводы о том, каким образом сформировавшийся окисленный многослойный приповерхностный слой

создает препятствия к диффузии кислорода и способствует долговременной окислительной устойчивости материала в целом.

В следующих главах (с четвертой по шестую) представлены результаты выработки новых подходов к синтезу высокодисперсных карбидов и оксидов, в том числе сложного состава. Поскольку преимущественно применяются подходы золь-гель технологии, а также благодаря разработкам в области дизайна прекурсоров автору удалось создать новые методики получения целевых фаз не только в виде нанокристаллических порошков, но и продемонстрировать возможности по нанесению тонких пленок заданного состава и по созданию тугоплавких матриц композиционных материалов, в частности, функционально-градиентного материала $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$ и композитов с равномерным распределением модифицирующего наноразмерного компонента – C_f/TiC и SiC/SiC . Кроме того, автором показана перспективность предложенного метода изготовления пористой карбидокремниевой керамики путем горячего прессования и SPS полученного золь-гель методом нанокompозита $\text{SiO}_2\text{-C}$.

Седьмая глава содержит два подраздела, в которых представлены новые подходы к получению композиционных порошков и композиционных керамических материалов состава HfB_2/SiC , первая стадия получения для которых одинакова – контролируемый гидролиз тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода и диспергированного порошка HfB_2 с образованием гелей, последующей сушкой и термической обработкой для формирования промежуточного продукта $\text{HfB}_2/\text{SiO}_2\text{-C}$. При дальнейшем карботермическом синтезе при пониженном давлении автором получались порошки, в которых на поверхность микроразмерных частиц HfB_2 наносился нанокристаллический SiC и которые могут быть эффективно использованы для создания защитных антиокислительных покрытий на поверхности углерод-углеродных или углерод-карбидокремниевых композитов. Во втором же подразделе описан новый метод изготовления ультравысокотемпературных керамических материалов при горячем прессовании систем $\text{HfB}_2/\text{SiO}_2\text{-C}$ при относительно низких температурах – 1700-1900°C, которые, тем не менее, позволяют полностью осуществиться карботермическому синтезу нанокристаллического карбида кремния. Особенный интерес вызывает установленный для изготовленных предложенным методом образцов факт повышенной стойкости к окислению в токе воздуха.

Обобщая вышесказанное, имеются все основания заключить, что сформулированные в работе научные положения, выводы и сделанные рекомендации являются обоснованными, базируются на большом объеме проведенных экспериментов и подтверждаются существующими теоретическими представлениями.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением адекватных и современных методов исследования, непротиворечивостью данных, полученными независимыми методами. Выполненные исследования всесторонне обсуждались в рамках всероссийских и международных научных конференций.

Тем не менее, к содержанию диссертации Е.П. Симоненко у оппонента возникли следующие вопросы и замечания, преимущественно дискуссионного свойства, не отрицающие сделанные автором выводы и сформулированные научные положения:

1. Содержание диссертации, занявшее почти 600 стр., могло бы быть изложено более сжато.
2. Не все установленные закономерности нашли должное отражение в выводах.
3. «Керамический материал на основе HfB_2 » следует формулировать «керамический материал на основе системы $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ».
4. В работе отсутствует точная формулировка объектов исследования, следует формулировать – монокарбиды кремния и переходных металлов IV и V групп.
5. В работе основное внимание уделено тугоплавким карбидам переходных металлов, а предлагается керамический материал с компонентом диборидом гафния.
6. Желательно было бы отразить проблему защиты нанокристаллитов от внешних воздействий, их коррозионную стойкость.
7. При описании процессов прессования и спекания отсутствует информация о процессах, связанных с формированием структуры.
8. В работе предложен новый метод заполнения пор. В чем его преимущество перед использованными ранее?
9. Диссертантом изучалась реакционная способность системы $\text{SiO}_2\text{-C}$ при получении карбида кремния в зависимости от температуры пиролиза ксерогеля. Представляло бы интерес изучение такой зависимости также для систем с участием оксидов переходных металлов и установление эффекта предполагаемого снижения температуры синтеза.

10. Представляло бы интерес изучить влияние пористости на окислительную стойкость материалов системы $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ и установить ее оптимальное значение.

Сделанные замечания, по мнению рецензента, не влияют на общую положительную оценку работы. Ее актуальность, научная и практическая значимость не вызывают сомнения. Уровень выполненных экспериментальных и теоретических исследований обеспечивают надежность полученных результатов.

Содержание автореферата отражает в полном объеме содержание диссертации. В числе прочих научных трудов автором опубликовано 32 статьи в авторитетных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и получено 11 патентов на изобретение РФ.

В диссертации и автореферате корректно показан личный вклад автора, в случае совместных исследований отмечен вклад коллег.

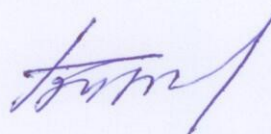
Выполненное Е.П. Симоненко исследование соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по объектам, методам и области исследований (п. 1, 2, 4 и 5).

В заключение необходимо отметить, что диссертация Е.П. Симоненко на тему «Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, представляет собой законченную и целостную научно-квалификационную работу, в которой поставлены и решены на высокопрофессиональном уровне актуальные и практически важные научные задачи. Созданные автором новые подходы к синтезу тугоплавких бинарных соединений, в том числе сложного состава, – карбидов (SiC , TiC , ZrC , HfC , TaC , Ta_4ZrC_5 , Ta_4HfC_5) и оксидов ($8\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}92\%\text{ZrO}_2$ и $15\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}60\%\text{ZrO}_2\text{-}25\%\text{HfO}_2$, ZrTiO_4 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$), получению практически важных материалов – SiC -керамики, C_f/TiC , SiC/SiC , $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$ -композитов, ультравысокотемпературных керамических материалов состава HfB_2/SiC , проведенные эксперименты по испытанию модельных материалов HfB_2/SiC в потоке диссоциированного воздуха и сделанные теоретические обобщения позволяют квалифицировать ее как научное достижение в области неорганической химии и материаловедения.

Таким образом, по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, практической значимости полученных

результатов представленная диссертационная работа соответствует критериям, установленным п. 9 и 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени, а ее автор Е.П. Симоненко достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
доктор технических наук,
член-корреспондент РАН,
профессор



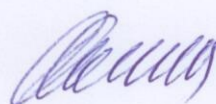
Г.С. Бурханов

23 ноября 2016 г.

Подпись заведующего лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), доктора технических наук, члена-корреспондента РАН, профессора Геннадия Сергеевича Бурханова заверяю.



Ученый секретарь ИМЕТ РАН, к.т.н.



О.Н. Фомина

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 49.

Телефон: +7 (499) 135-73-85.

E-mail: genburkh@imet.ac.ru

Сведения об оппоненте
 по диссертационной работе **Симоненко Елизаветы Петровны**
 на тему **«Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния»**
 представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
 по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Бурханов Геннадий Сергеевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	05.16.01 Металловедение и термическая обработка металлов
Ученая степень и отрасль науки	Доктор технических наук, технические
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
Занимаемая должность	Заведующий лабораторией
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49
Телефон	+7 (499) 135-73-85
Адрес электронной почты	genburkh@imet.ac.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П., Анализ взаимосвязи магнитной и сверхпроводящей подсистем соединений $\text{Re}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{B}_4$ на примере $\text{DyRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ и $\text{HoRh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ // Доклады Академии наук. 2015. Т. 460. № 4. С. 398-402.</p> <p>2. Ievlev V. M., Maksimenko A.A., Belonogov B.K., Kannykin S.V., Sladkoptsev B.V., Burkhanov G.S., Roshan N.R., Chistov E.M., Oriented crystallization of thick Pd–Ru films during magnetron sputtering of target // Inorganic Materials: Applied Research, 2015, V. 6(4), 311-315.</p> <p>3. Горынин И.В., Бурханов Г.С., Б.В. Фармаковский, Перспективы разработок конструкционных материалов на основе тугоплавких металлов и соединений // Вопросы материаловедения, 2012, 2(70), 5-15.</p> <p>4. Лукин А.А., Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С., Ключева Н.Е., Скотничева К., Роль добавок гидрида тербия в формировании микроструктуры и магнитных свойств спеченных магнитов системы Nd-Pr-Dy-Fe-B // Физика и химия обработки материалов, 2012, 1, 70-73.</p> <p>5. Пелевин И.А., Терёшина И.С., Бурханов Г.С.,</p>

Чистяков О.Д., Терёшина Е.А., Пауков М.А., Ивасечко В., Бездушный Р., Дамианова Р., Друлис Г., Основные закономерности изменения магнитных характеристик соединения $Er_2Fe_{14}V$ при водородной обработке // Физика и химия обработки материалов, 2013, 2, 76-86.

6. Skotnicova K., Kirillova V.M., Drapala J., Burkhanov G.S., Kuz'mishev V.A., Sdobyrev V.V., Demytyev V.A., Abramov N.N., Preparation and Investigation of Structural Parameters of Single Crystals of Low-Alloyed Alloys on the Base of Tungsten and Molybdenum // Advanced Engineering Materials, 2013, V. 15(10), 927-934.

7. Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П., Куликова Л.Ф., Изменение сверхпроводящих свойств соединения $DyRh_{3,8}Ru_{0,2}V_4$ под влиянием собственной магнитной подсистемы // Металлы, 2012, 3, 105.

8. Бурханов Г.С., Пискорский В.П., Терешина И.С., Моисеева Н.С., Давыдова Е.А., Валеев Р.А. Существование области гомогенности по бору магнитотвердой фазы 2-14-1 // Доклады академии наук, 2012, 447, 3, 277

9. Пелевин И.А., Терёшина И.С., Бурханов Г.С., Добаткин С.В., Каминская Т.П., Карпенков Д.Ю., Zaleski A., Терёшина Е.А., Разработка наноструктурированных магнитных материалов на основе высокочистых редкоземельных металлов и исследование их фундаментальных характеристик // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 9. С. 1718-1724.

Верно

Ученый секретарь ИМЕТ РАН, к.т.н.

Фомина О.Н.

«21» июня 2016 г.

