



САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
SAMARA UNIVERSITY

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева»

ул. Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086
Тел.: +7 (846) 335-18-26, факс: +7 (846) 335-18-36
Сайт: www.ssau.ru, e-mail: ssau@ssau.ru
ОКПО 02068410, ОГРН 1026301168310,
ИНН 6316000632, КПП 631601001

01.11.2016 № 43-5908

На № _____ от _____

Отзыв на автореферат

Учёному секретарю диссертаци-
онного совета Д002.021.01
А.Ю.Быкову

119991 Москва, Ленинский
проспект, 31 ИОНХ РАН

ОТЗЫВ

на автореферат докторской диссертации Е.П. Симоненко
«НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ТУГОПЛАВКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБИ-
ДОВ И ОКСИДОВ И ПОЛУЧЕНИЮ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕ-
СКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ГАФНИЯ»

Проблема получения сверхвысокотемпературных материалов, работоспособных при температурах выше 2000°C в окислительных средах, чрезвычайно актуальна для создания гиперзвуковых летательных аппаратов и авиационных и ракетных двигателей нового поколения. Следует согласиться с результатами литературного обзора диссертанта, согласно которым наиболее перспективными материалами для решения этой проблемы являются сверхвысокотемпературные керамические материалы на основе диборида гафния или циркония и карбида кремния. Однако до сих пор не решено еще много задач при разработке детальных составов таких керамических композитов и способов их получения, которые бы обеспечивали достаточную окислительную стабильность и трещиностойкость, оптимальные механические характеристики, предотвращение отслоения окисленной части материала под воздействием потока диссоциированного воздуха, эффективные технологические процессы производства отдельных компонентов и композитов в целом. При решении перечисленных задач диссертантом получен целый ряд новых важных результатов.

Предложен новый метод получения пористой карбидокремниевой керамики, дающий возможность осуществить карботермический синтез SiC с нанокристаллической структурой непосредственно в ходе изготовления материала методом искрового плазменного спекания или горячего прессования систем SiO₂-C, полученных золь-гель методом, при сравнительно невысоких температурах (1700-1800°C). Разработан метод получения высокопористой (82-84%) биоморфной карбидокремниевой керамики с применением полимерной технологии и использованием в качестве источника кремния природного сырья – диатомитового порошка с еще большим уменьшением температуры карботермического синтеза SiC до 1400°C и узким интервалом размера синтезируемых кристаллитов SiC 23-30 нм. Предложен новый метод изготовления ультравысокотемпературных керамических материалов состава HfB₂/xSiC (x=10-65 об. %), заключающийся в осуществлении горячего прессования в относительно мягких условиях (1700-1900°C, время выдержки 15 мин, давление 30 МПа) композиционных порошков HfB₂/(SiO₂-C), полученных с применением золь-гель технологии. Показано, что при температуре 1800°C для составов, содержащих от 20 до 30 об. % SiC, формируются образцы с минимальной пористо-

стью (5-6 %) и наибольшей окислительной стойкостью. Разработан новый метод химического модифицирования поверхности частиц HfB_2 нанокристаллическим карбидом кремния с образованием композиционных порошков состава $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x=10-65$ об. %) с равномерным распределением компонентов и повышенной окислительной стойкостью при нагреве до температуры 1400°C в токе воздуха. Выявлены оптимальные соотношения компонентов, позволяющие получать более стойкие к окислению композиционные порошки $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$. Исследована эволюция химического состава и микроструктуры модельных керамических материалов HfB_2/SiC с различным содержанием карбида кремния и пористостью, полученных методом искрового плазменного спекания порошков HfB_2 и SiC , под воздействием высокоэнтальпийных потоков воздуха и изучено явление быстрого разогрева поверхности материалов до температуры $\sim 2500-2700^\circ\text{C}$. Показано влияние формирующегося при данных температурах на поверхности пористого каркаса малотеплопроводного оксида HfO_2 на процесс испарения слоя боросиликатного стекла и сохранение его защитных свойств, позволяющих осуществлять длительное (десятки минут) воздействие потоков диссоциированного воздуха. Разработан метод, позволяющий при умеренных температурах до 1500°C синтезировать в нанодисперсном состоянии сверхтугоплавкие карбиды металлов (TaC , TiC , ZrC , HfC), в том числе сложные карбиды тантала-циркония (Ta_4ZrC_5) и тантала-гафния (Ta_4HfC_5), имеющие рекордно высокие температуры плавления около 4000°C , востребованные в качестве модифицирующих компонентов в составе сверхвысокотемпературных керамических материалов. Показана перспективность данного метода для нанесения тонких наноструктурированных карбидных пленок и создания керамических матриц композиционных материалов. Разработаны золь-гель и гликоль-цитратный методы синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов металлов – иттрий-алюминиевого граната, гафнатов неодима $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и гадолиния $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора, твердых растворов $8\%\text{Y}_2\text{O}_3-92\%\text{ZrO}_2$ и $15\%\text{Y}_2\text{O}_3-60\%\text{ZrO}_2-25\%\text{HfO}_2$ и оксида циркония-титана ZrTiO_4 , перспективных в качестве спекающих и стабилизирующих окисленную область компонентов сверхвысокотемпературных керамических материалов. Выявлено, что разработанная методика золь-гель синтеза оксидов металлов с применением в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов с заданным составом координационной сферы позволяет получать и тонкие наноструктурированные пленки оксидов заданного состава, а также керамические матрицы композиционных материалов.

Таким образом, в целом в диссертации с применением подходов золь-гель технологии разработаны и реализованы новые подходы к синтезу важнейших высокодисперсных составляющих компонентной базы для создания сверхвысокотемпературных керамических композиционных материалов HfB_2/SiC , сверхтугоплавких карбидов и оксидов металлов. Предложенные методы позволяют получать указанные бинарные соединения в виде высокодисперсных порошков, тонких наноструктурированных пленок и модифицирующих матриц при создании композиционных материалов, в том числе изделий сложной формы. Разработанные подходы и методы имеют важное практическое значение для материаловедения в авиакосмической отрасли.

По содержанию автореферата можно сделать следующие замечания редакционного характера.

1. На русском языке более употребителен термин «сверхвысокотемпературные», а не «ультравысокотемпературные» материалы. Например, хорошо известна книга В.И. Костикова и А.Н. Варенкова «Сверхвысокотемпературные композиционные материалы». Москва: ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 2003. Термин «ультравысокотемпературные» получается при буквальном переводе англоязычного словосочетания «Ultra-High Temperature Ceramics – УНТС».
2. Название диссертации можно было расширить, добавив в конце «и диборида циркония», так как разработанные в диссертации подходы применимы и к композитам на основе диборида циркония.

Более существенных замечаний по автореферату нет. Диссертационная работа Е.П. Симоненко отличается фундаментальностью и высоким научным уровнем проведенных исследований с использованием самых современных экспериментальных методов, многосторонним де-

тальным подходом к механизму синтеза неорганических материалов, исследованию их строения и поведения в экстремальных условиях внешних воздействий, практической важностью полученных результатов исследований.

Отметим, что с 2015 года Е.П. Симоненко активно участвует в совместной научно-исследовательской работе по разработке сверхвысокотемпературных керамических композиционных материалов в рамках Программы повышения конкурентоспособности Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С. П. Королёва (ныне Самарского национального исследовательского университета имени С.П. Королева) среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг. Эта совместная НИР основана на использовании результатов рассматриваемой диссертационной работы Е.П. Симоненко для создания и производства сверхвысокотемпературных материалов авиационной и ракетно-космической техники.

Без сомнения, диссертационная работа Е.П. Симоненко соответствует всем требованиям, в том числе пункта 9, Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к докторским диссертациям; она является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области неорганической химии; ее автор, Елизавета Петровна Симоненко, достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Заведующий кафедрой обработки металлов давлением, академик РАН,
доктор наук (05.03.05 - Процессы и машины обработки давлением), профессор

Федор Васильевич Гречников,
тел. +7(846)3340904
e-mail: gretch@ssau.ru

Подпись <u>Гречникова Ф.В.</u> удостоверяю.
Начальник отдела сопровождения деятельности ученых советов Самарского университета <u>И.П. Васильева</u> Васильева И.П.
<u>1 ноября</u> 20 <u>16</u> г.

