

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Симоненко Елизаветы Петровны

«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

Бескислородные керамические материалы на основе боридов и карбидов металлов благодаря их сверхвысокой температуре плавления (до 4000°C), хорошим механическим свойствам и повышенной теплопроводности находят широкое применение в авиакосмической отрасли для изготовления деталей, способных выдерживать повышенные температуры и воздействие потока абразивных частиц, образующихся при сгорании топлив, а также для изготовления изделий из твердых сплавов, материалов для химической и атомной промышленности. Негативным свойством подобных материалов является их низкая окислительная стойкость, поэтому в настоящее время основное внимание исследователей сосредоточено на поиске оптимальных составов композиционных материалов, включающих в свой состав помимо сверхтугоплавких карбидов и боридов металлов (в первую очередь циркония и гафния) и компоненты, позволяющие максимально повысить их устойчивость в реакциях с кислородом, в том числе и с атомарным. Одновременно с этим острой современной задачей является разработка новых, более эффективных методов изготовления такого рода материалов; в рамках выполняемых работ показано, что характеристики получаемых композиционных материалов существенно зависят не только от состава, но и от дисперсности и микроструктуры исходных порошковых материалов, в связи с чем большое значение приобретает необходимость создания методов синтеза нанодисперсных тугоплавких оксидов и карбидов. Необходимо отметить, что несмотря на значительное число исследований, посвященных разработке методик получения высокодисперсных порошков бинарных веществ, особенно оксидов металлов, для ряда случаев, в частности, для модифицирования порового пространства существующих материалов или создания тонких наноструктурированных пленок, требуется применение новых подходов к синтезу целевых продуктов. Таким образом, несомненная **актуальность** рассмотренной работы Е.П. Симоненко определяется как потребностью современной техники в материалах, способных эксплуатироваться при температурах  $\geq 2000^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере, так и

острой необходимостью создания соответствующей компонентной базы – разработки методов синтеза в высокодисперсном состоянии тугоплавких карбидов и оксидов.

Для установления **степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций** необходимо было кратко проанализировать содержание диссертации. Работа изложена на 550 стр., содержит 286 рисунков и 45 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, методической главы, пяти экспериментальных глав, заключения и списка литературы из 570 наименований.

В довольно объемной главе «*Обзор литературы по тематике исследований*» автор подробно проанализировала современное состояние дел в области создания перспективных ультравысокотемпературных керамических материалов (УНТС), включая существующие методы изготовления указанных материалов, влияние на их характеристики дисперсности компонентов и возможности улучшения свойств путем введения упрочняющих добавок. Большое внимание уделено и рассмотрению методов получения композиционных порошков состава  $MB_2/SiC$  и  $MB_2/SiC-MS$  ( $M = Zr, Hf$ ); при этом сделан вывод о перспективности применения приемов золь-гель технологии для синтеза наиболее реакционноспособных промежуточных продуктов; показано, что дополнительное снижение температуры синтеза нанодисперсных продуктов удается достичь с применением СВЧ-излучения. Подробно описаны и проанализированы результаты испытаний УНТС как летных, так и наземных с применением плазмотронов или кислородно-ацетиленовых горелок. На основании проработанного материала автором выявлены наиболее перспективные тенденции развития в данной области неорганического материаловедения, при этом отмечается, что использование наноразмерных компонентов позволяет существенно улучшить характеристики получаемых УНТС.

Вторая глава «*Использованные реактивы и оборудование*» является методической, в ней педантично описываются как химические реактивы, применяющиеся на различных этапах исследования, так и современные методы физико-химического исследования продуктов.

*Третья глава* является экспериментальной и посвящена получению керамических материалов  $HfB_2/SiC$  с применением классических подходов – искрового плазменной спекания смеси порошков диборида гафния и карбида кремния, а также изучению особенностей их поведения под воздействием потока диссоциированного воздуха на высокочастотном индукционном плазмотроне. Основной особенностью проведенных экспериментов, отличающих их от литературных данных, является существенно большее время воздействия – до 40 мин, причем температура поверхности образцов достигала 2500-2700°C. При этом показано, что даже в этих условиях

образцы не подвергаются полному окислению и разрушению несмотря на достаточно высокую пористость (до 40-50 %) благодаря формированию защитного стекловидного слоя в приповерхностной области. Установлено также, что образцы УНТС, содержащие более 30 об. % SiC (35 и 45 об. %), не разрушаются при термоударе, что автор связывает с положительным влиянием пористости.

Четвертая глава «Разработка методов синтеза нанокристаллического карбида кремния» является одной из центральных и наиболее важных в диссертации, поскольку в ней разработаны гибридные методики получения высокодисперсного SiC, перенесенные в пятой главе для синтеза сверхтугоплавких карбидов. При этом данные методы при некоторой модификации применяются и далее (в седьмой главе) для получения композиционных порошков и керамических материалов  $\text{HfB}_2/\text{SiC}_{\text{нано}}$ . В данной главе описана предложенная методика гибридного синтеза нанокристаллического карбида кремния через стадию золь-гель синтеза систем  $\text{SiO}_2\text{-C}$ , обладающих высокой дисперсностью и, соответственно, химической активностью. Это позволяет проводить карботермический синтез SiC при пониженных температурах (1300-1500°C), обуславливающих формирование нанодисперсных частиц. Отдельно необходимо отметить, что автор изначально ориентирована на создание универсальной методики, которая позволяет синтезировать высокодисперсный SiC не только в виде нанопорошка, но и в виде тонких пленок, а также в виде модифицирующей матрицы в составе композиционных материалов. Так, при создании SiC/SiC-композита пропиткой пористой SiC-керамики коллоидным раствором установлено, что в поровом пространстве возможно синтезировать не только глобулярные нанодисперсные частицы, но и проводить рост SiC-вискеров, что важно для так называемого самоармирования. Автором предложен новый метод получения карбидокремниевых керамических материалов, который объединяет стадии карботермического синтеза SiC и консолидации материала, т.е. высокая реакционная способность полупродуктов – порошков  $\text{SiO}_2\text{-C}$  приводит к тому, что в ходе высокотемпературного прессования (горячего прессования или искрового плазменного спекания) происходит не только уплотнение и спекание, но и сам синтез нанокристаллического карбида кремния. Кроме того, в рамках систематических исследований экспериментально показано, что реакционная способность промежуточных продуктов состава  $\text{SiO}_2\text{-C}$ , получаемых в результате термической обработки в аргоне (или при пониженном давлении) прозрачных гелей, содержащих фрагменты фенолформальдегидной смолы и длинноцепочечных продуктов гидролиза тетраэтоксисилана и формирующих своеобразную двойную взаимопроникающую сетку, может быть сильно повышена путем изменения температуры термообработки и времени выдержки. Необходимо отметить,

что получаемые порошки  $\text{SiO}_2\text{-C}$  благодаря высокой равномерности распределения друг в друге диоксида кремния и аморфного углерода, образующегося при термодеструкции полимера – фенолформальдегидной смолы, могут быть интересны и сами по себе, без последующего синтеза карбида кремния, например, в литий-ионных батареях.

В *пятой главе* близкие по идеологии новые методики (через золь-гель синтез стартовых систем  $\text{MO}_x\text{-C}$ ) разработаны для получения в нанодисперсном состоянии и сверхтугоплавких карбидов металлов –  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{TaC}$ , а также сложных карбидов  $\text{Ta}_4\text{ZrC}_5$  и  $\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ . Пониженные температуры синтеза (не более  $1500^\circ\text{C}$ ) позволили получить порошки с размерами частиц не выше 60 нм и размерами кристаллитов не выше 20 нм.

*Шестая глава* посвящена развитию подходов к синтезу высокодисперсных тугоплавких оксидов с использованием двух методик – золь-гель технологии и гликоль-цитратного синтеза. Показано, что структура прекурсоров, в частности, соотношение ацетилацетонатных и алкоксолигандов, значительно влияет на процесс образования геля, что существенно в случае создания функционально-градиентных материалов. Особенно большое фундаментальное и прикладное значение имеют выполненные исследования процесса парообразования при температурах  $>2000^\circ\text{C}$  некоторых тугоплавких сложных оксидов –  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}$ ),  $x\text{ZrO}_2\text{-yHfO}_2\text{-zY}_2\text{O}_3$  ( $x = 60, y = 25, z = 15$  мол.%).

В *седьмой главе* автором предложен новый метод получения композиционных порошков и керамических материалов состава  $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$  ( $x=10\text{-}65$  об. %), основываясь на разработанной ранее методике золь-гель синтеза нанодисперсного карбида кремния и  $\text{SiC}$ -керамики. Сочетание оригинальных подходов позволило уже при температуре горячего прессования  $1800\text{-}1900^\circ\text{C}$  получать композиционные материалы с плотностью до 94-95 %. Для изготовленных данным методом образцов ультравысокотемпературных керамических материалов экспериментально показана повышенная стойкость к окислению при нагреве в токе воздуха до температуры  $1400^\circ\text{C}$  по сравнению с материалами аналогичного состава, но изготовленными SPS крупнокристаллических порошков  $\text{HfB}_2$  и  $\text{SiC}$ , что чрезвычайно важно для поиска новых материалов для авиакосмической отрасли.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации **научные положения, выводы и рекомендации** базируются на объемном проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с применением оригинальных синтетических приемов и с привлечением современных физико-химических исследований, и являются **полностью научно обоснованными**.

**Научная новизна** диссертационной работы несомненна и состоит в создании новых эффективных методов изготовления как карбидокремниевой, так и ультравысокотемпературной керамики состава  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  на основе разработанных автором подходов к относительно низкотемпературному синтезу нанодисперсных компонентов – тугоплавких карбидов ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{Ta}_4\text{ZrC}_5$ ,  $\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ ) и оксидов металлов ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , 8 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 92 мол. %  $\text{ZrO}_2$ , 15 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 60 мол. %  $\text{ZrO}_2$  – 25 мол. %  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ), получении новых данных по поведению под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха материалов  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$ , содержащих повышенное количество карбида кремния и имеющих высокую пористость, а также в изучении особенностей высокотемпературного парообразования некоторых тугоплавких сложных оксидов.

Высокая **практическая значимость** рассмотренной диссертации связана не только с необходимостью создания новых материалов для перспективных моделей летательных аппаратов, топливной энергетики, химической и атомной промышленности, но и с практическим отсутствием на территории Российской Федерации технологий большинства тугоплавких бинарных соединений, составляющих компонентную базу для высокотемпературного неорганического материаловедения, тем более в нанодисперсном состоянии.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается применением адекватных и современных методов исследования, непротиворечивостью полученных различными методами данных.

Публикации отражают основное содержание работы и выполнены в авторитетных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Результаты работы доложены и обсуждены в рамках широкого спектра международных и российских научных мероприятий.

При общей положительной оценке по диссертации Е.П. Симоненко можно сделать следующие **замечания** и задать некоторые **вопросы**:

1. Недостаточно охарактеризованы механические свойства полученных керамических материалов.
2. В главах, посвященных получению высокодисперсных тугоплавких оксидов и карбидов, было бы интересно показать возможности получения керамических материалов на их основе, как это было показано для карбида кремния.
3. Высокодисперсные порошки состава  $\text{SiO}_2\text{-C}$  применяются, как известно, не только для синтеза карбида кремния, но и как материал для литий-ионных батарей. Проводились ли исследования соответствующих свойств для образцов, полученных в рамках диссертации?

4. Чем было обосновано выбранное соотношение  $\text{HfB}_2:\text{SiC}$  для изготовления керамических материалов?
5. Насколько перспективными автор считает использование в качестве ультравысокотемпературных материалов исключительно карбидные композиты, например,  $\text{HfC-SiC}$  и  $\text{HfC-TaC-SiC}$ ?
6. Проводились ли испытания с применением плазмотрона образцов ультравысокотемпературных материалов  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  сложной формы?

Высказанные замечания и встречающиеся в диссертационной работе опечатки не имеют принципиального значения и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных, научную значимость и корректность сделанных выводов.

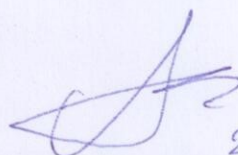
**В заключение** необходимо отметить, что диссертация Е.П. Симоненко на тему «Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, представляет собой законченную и целостную научно-квалификационную работу, в которой поставлены и решены актуальные и практически важные научные задачи, вносящие значительный вклад в развитие неорганической химии и неорганического материаловедения. Разработанные новые подходы к синтезу высокодисперсных тугоплавких карбидов и оксидов как компонентов высокотемпературных композиционных материалов, полученные новые экспериментальные факты и созданные новые энергоэффективные методы изготовления ультравысокотемпературных керамических материалов позволяют квалифицировать рассмотренную диссертацию **как научное достижение в области неорганической химии**. Полученные автором результаты создают предпосылки для создания практически востребованных неорганических материалов с улучшенными механическими свойствами и повышенной окислительной стойкостью. Сделанные в диссертации заключения и выводы достаточно обоснованы, полностью соответствуют полученным экспериментальным результатам. В диссертации и автореферате имеются необходимые ссылки на соавторов в случае проведения совместных исследований. Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

Тематика диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по объектам, методам и области исследований, в частности, по п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 4 «Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях» и п. 5 «Взаимосвязь

между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

По своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и практической значимости полученных результатов представленная диссертационная работа соответствует требованиям, установленным п. 9 и п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Елизавета Петровна достойна присуждения искомой степени по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,  
директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института структурной макрокинетики  
и проблем материаловедения  
Российской академии наук,  
доктор технических наук, профессор  
член-корреспондент РАН

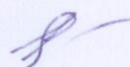
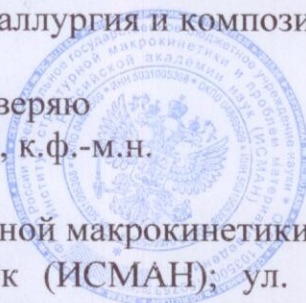


М.И. Алымов

22 ноября 2016 г.

Специальность, по которой защищена докторская диссертация:  
05.16.06. – порошковая металлургия и композиционные материалы.

Подпись Алымова М. И. заверяю  
Ученый секретарь ИСМАН, к.ф.-м.н.



О.К. Камынина

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
Российской академии наук (ИСМАН); ул. Академика Осипьяна, д.8, г.  
Черноголовка, Московская область, 142432; Раб. тел.: 8 496 524 63 76,  
e-mail: [director@ism.ac.ru](mailto:director@ism.ac.ru), [isman@ism.ac.ru](mailto:isman@ism.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	Алымов Михаил Иванович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы
Ученая степень и отрасль науки	доктор технических наук, 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук
Занимаемая должность	директор
Почтовый индекс, адрес	142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д.8
Телефон	8 496 524 63 76
Адрес электронной почты	director@ism.ac.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Михеев М.В., Бажин П.М., Столин А.М., Алымов М.И., Влияние титана на реологические свойства материалов на основе <math>MoSi_2</math>, полученных методом СВС // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 2. С. 173.</li> <li>2. Алымов М.И., Уваров В.И., Шустов В.С., Карбидтитановый фильтр с градиентной структурой для фильтрации жидкостей и газов // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1066.</li> <li>3. Алымов М.И., Консолидированные порошковые наноматериалы (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S4. С. 34-39.</li> <li>4. Зеленский В.А., Алымов М.И., Трегубова И.В., Анкудинов А.Б., Залетова И.А., Получение нанопорошка серебра с частицами пластинчатой формы // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 1. С. 65-68.</li> <li>5. Galakhov A.B., Zelenskii V.A., Vinogradov L.V., Antipov V.I., Alymov M.I., Synthesis of aluminum oxynitride from starter organic compounds // Refractories and Industrial Ceramics. 2012. Т. 53. № 4. С. 269-271.</li> <li>6. Галахов А.В., Антипов В.И., Виноградов Л.В., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Баринов С.М., Солнцев К.А., Витязь П.А., Хейфец М.Л., Клименко</li> </ol>



С.А., Копейкина М.Ю., Баранов Е.Е., Исследование свойств и оценка спекаемости наноструктурированных субмикронных порошков состава  $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ , синтезированных методом ультразвукового распылительного пиролиза // Перспективные материалы. 2012. № 4. С. 70-76.

7. Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Зуев В.В., Гнедовец А.Г., Алымов М.И., Функциональные микрои наноструктурированные слои на основе оксида вольфрама для высокотемпературных детекторов водорода на платформе Pt-оксид металла-SiC // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 5-6. С. 59-64.

8. Шустов В.С., Залётова И.А., Аверин С.И., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Алымов М.И., Диаграмма спекания порошков карбида титана // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 11-12. С. 95-98.

9. Алымов М.И., Евстратов Е.В., Перспективные конструкционные наноматериалы // Композиты и наноструктуры. 2012. № 2. С. 11-17.

Верно

Ученый секретарь ИСМАН, к.ф.-м.н.

  
О.К. Камынина

«29» июня 2016 г.

