

« УТВЕРЖДАЮ »

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук
академик В.Я. Шевченко

21.10.2016 г.

Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук на диссертацию 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

Неослабевающий интерес к синтезу и исследованию тугоплавких и ультравысокотемпературных керамических материалов связан с постоянным ужесточением требований, предъявляемым к таким материалам со стороны высокотехнологичных отраслей промышленности: температурная устойчивость в диапазоне от 2000 до 3250°C, химическая и окислительная стабильность, трещиностойкость и эрозионная стойкость, механические характеристики, более низкая энергозатратность их получения и т.д. Эти требования обусловлены использованием таких материалов в авиационных и ракетно-космических отраслях для наиболее теплонагруженных областей изделий. Помимо этого, синтез отечественных наноразмерных порошков оксидов и карбидов металлов, кремния, ультравысокотемпературных композитных материалов (УВТМ) необходим для широкого внедрения аддитивных технологий, которые позволяют изготавливать изделия сложных форм, получение которых невозможно традиционными методами, например литьем. Высокотемпературные материалы, например, на основе карбидов ($C_f/C-SiC$) или боридов (ZrB_2, HfB_2), полученные традиционными методами, зачастую не отвечают ряду этих требований – прежде всего по окислительной стабильности.

Самостоятельной задачей является получение высокотемпературных компонентов в нанодисперсном состоянии, использование которых позволяет улучшить технологически значимые свойства полученных материалов, а также снизить энергозатраты при их синтезе.

Решение отмеченных проблем в значительной степени определяют актуальность темы диссертации.

Основная фундаментальная проблема, решенная в работе заключалась в разработке научных основ органо-неорганического синтеза высокодисперсных тугоплавких карбидов (TiC, ZrC, HfC, TaC, Ta₄ZrC₅, Ta₄HfC₅) и оксидов (ИАГ Y₃Al₅O₁₂, Nd₂Hf₂O₇, Gd₂Hf₂O₇, ZrTiO₄) металлов и твердых растворов в системе mY₂O₃ – nZrO₂ – pHfO₂, служащих прекурсорами для получения ультравысокотемпературных материалов на основе диборидов циркония и гафния. Также получены важные результаты о зависимости реакционной способности прекурсоров класса алкоксоацетилацетонатов металлов от соотношения лигандов в их координационной сфере.

Научная новизна состояла в разработке новых энергосберегающих методов синтеза ультравысокотемпературной керамики с контролируемой пористостью HfB₂/SiC с использованием золь-гель метода получения высокодисперсных SiC, сверхтугоплавких карбидов и оксидов металлов, их характеристика при высоких температурах. Созданы новые методы получения пористой SiC-керамики, а также наноструктурированных пленок и модифицирующих матриц.

Практическая значимость работы определяется востребованностью синтезированных высокотемпературных материалов различными отраслями промышленности, необходимостью их импортозамещения, прежде всего в оборонной промышленности. Кроме того, получаемые ультрадисперсные порошки – необходимый компонент аддитивных технологий, развитие которых является одной из наиболее актуальных задач высокотехнологических отраслей промышленности. Разработанные методики получения наноразмерных порошков могут быть масштабированы и внедрены в производство.

В первой главе дан достаточно емкий обзор литературы по тематике работы и обоснована необходимость новых подходов к синтезу высокодисперсных тугоплавких бинарных соединений как важнейших составляющих для создания ультравысокотемпературных соединений

Во второй главе описаны использованные приборы и реактивы, методики испытаний изготовленных образцов и методы измерения их характеристик, разнообразие которых свидетельствуют о широкой эрудиции автора.

В третьей главе рассмотрены особенности поведения модельных керамических образцов. Для понимания физико-химических процессов, проходящих в ультравысокотемпературном покрытии HfB_2/SiC с различным содержанием карбида кремния под воздействием высокоэнтальпийного потока диссоциированного воздуха при температурах порядка $2700\text{ }^\circ\text{C}$ были использованы данные комплексных исследований по определению температуры поверхности, состава газовой фазы в пограничном слое (эмиссионная спектроскопия), изучению фазового состава, микроструктуры и элементного состава (сканирующая электронная спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия). Процесс моделировался на высокочастотном индукционном плазмотроне. На основании полученных данных Е.П.Симоненко показала влияние формирующегося при данных температурах на поверхности пористого каркаса малотеплопроводного оксида гафния на процесс испарения слоя боросиликатного стекла и сохранение его защитных свойств, позволяющих осуществлять в течение длительного времени (40-42 мин.) воздействие потоков диссоциированного воздуха.

В четвертой главе представлена одна из важнейших частей работы, которая состояла в разработке гибридного метода синтеза нанокристаллического порошка карбида кремния как важнейшего компонента ультравысокотемпературных материалов. Помимо порошка, с его помощью можно также получать тонкие пленки, керамические материалы и модифицирующие матрицы композиционных материалов. Основные этапы метода состоят в контролируемом гидролизе тетрозоксисилана в присутствии полимерного источника углерода, в качестве которого может выступать фенолформальдегидная смола, и карботермическом синтезе при пониженных давлении и температуре. В результате золь-гель синтеза получена наноразмерная высокорреакционная смесь $\text{SiO}_2 - \text{C}$ с равномерным распределением диоксида кремния и углерода. Это позволило автору совместить карботермический синтез и изготовление пористой карбидокремниевой керамики системы $\text{SiO}_2 - \text{C}$ либо в ходе SPS спекания (23-26 МПа, $1700-1800\text{ }^\circ\text{C}$, время выдержки 35 мин., пористость 42 %, средний размер кристаллитов 47-58 нм, предел прочности при сжатии 279 МПа), либо методом горячего прессования в атмосфере инертного газа ($1500-1700\text{ }^\circ\text{C}$, средний размер кристаллитов 37 нм, пористость 62%, предел прочности при сжатии 50 МПа). Помимо энергоэффективности разработанного метода и монодисперсности получаемых порошков, к его достоинствам относится отсутствие необходимости предварительной гомогенизации исходных порошков и добавления спекающих добавок.

В пятой главе разработаны методы и показана возможность значительного снижения температуры карботермического синтеза нанокристаллических сверхтугоплавких карбидов TiC (температура синтеза $950\text{ }^\circ\text{C}$), TaC ($1050\text{ }^\circ\text{C}$), ZrC и HfC

(1200 °С) в условиях пониженного давления ($\sim 10^{-4}$ МПа). При этом средний размер полученных кристаллитов не превышал 20 нм, а средний размер частиц – 60 нм. Снижение температуры синтеза и получение наноразмерных кристаллитов стало возможным благодаря предварительному получению высокодисперсных и высокореакционных исходных составов MO_x-C (где $M=Ti, Ta, Zr$ и Hf) золь-гель методом путем контролируемого гидролиза соответствующих металлорганических прекурсоров в присутствии полимерного источника углерода. Использование разработанного метода для синтеза сложных карбидов тантала-циркония и тантала-гафния с рекордно высокими температурами плавления (~ 4000 °С) позволило синтезировать однофазные образцы без примесей исходных оксидов и карбидов, понизить температуру их синтеза примерно на 1000 °С, например до 1200 °С для Ta_4HfC_5 и 1300 °С для Ta_4ZrC_5 , получать размер кристаллитов в диапазоне 9-18 нм.

Шестая глава посвящена развитию двух методов получения модифицирующих компонентов УВТМ – нанодисперсных порошков тугоплавких оксидов металлов III и IV групп на основе гликоль – цитратного и золь-гель методов синтеза. Достоинство первого состоит в получении высокодисперсных порошков с микроструктурой пористых каркасов. Показано, что укрупнение полученных частиц можно контролировать последующей термической обработкой при различных температурах. К ним же относятся технологическая простота, недорогие реагенты, низкие энергозатраты, простота масштабирования в целях промышленного производства. Золь-гель метод существенно сложнее технологически и более затратный, однако обладает рядом существенных преимуществ, прежде всего универсальностью. – его легко адаптировать для синтеза тонких пленок и модифицирующих тугоплавких матриц, а также получать твердые растворы с заданным соотношением оксидов металлов. Для реализации этого метода Е.П. Симоненко был разработан метод направленного синтеза гетеролигандных прекурсоров (алкоксоацетилацетонатов соответствующих металлов) с регулируемым соотношением хелатных и монодентатных лигандов в координационной сфере атомов металлов, что позволило ей регулировать скорости образования гелей. Важность регулирования соотношения моно- и бидентатных лигандов показана на примере синтеза оксида $Zr-Hf-Y$ с мольным соотношением 60:25:15. Автором показано, что при увеличении степени замещения хелатных ацетилацетонатных лигандов на монодентатные алкоксо-фрагменты всего лишь на 8% (с 59 до 67%) скорость образования геля увеличилась более чем на три порядка. Другим примером возможностей разработанного золь-гель метода стало создание функционально-градиентного керамического материала $SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$, в котором высокая общая пористость (одно из важных условий создания относительно

легких материалов для авиации) сочеталась с низкой пористостью приповерхностных слоев (уменьшение более чем в 20 раз), что позволило значительно увеличить окислительную стойкость материала в целом.

Важные результаты были получены при исследовании влияния режимов термообработки полученных ксерогелей на микроструктуру, пористость, размер кристаллитов синтезируемых оксидов.

Исследование процессов парообразования при температурах выше 2770 °С твердого раствора $Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ с соотношением 15:60:25 эффузионным методом с использованием масс-спектроскопического анализа позволило автору установить, что данный раствор сублимирует конгруэнтно и является наиболее перспективным для получения ультравысокотемпературных материалов.

В седьмой главе представлены результаты по разработке нового, относительно низкотемпературного метода синтеза ультравысокотемпературной композитной керамики системы $HfB_2/xSiC$ с повышенной окислительной стойкостью по сравнению с HfB_2 -керамикой. Новизна метода состоит в использовании на первом этапе золь-гель метода для синтеза наноструктурированной системы $HfB_2/(SiO_2-C)$, на втором этапе проводится горячее прессование (1600–1800°С) или электроискровое спекание полученной системы, во время которого протекает низкотемпературный карботермический синтез наноразмерных порошков SiC (~38 нм). Определены оптимальные соотношения прекурсоров для получения керамики с минимальной пористостью (~ 5 %) и наибольшей окислительной стойкостью в воздушной атмосфере при высоких температурах – почти на 30% лучшей, чем у HfB_2 – керамики.

В заключение хочется отметить, что СССР был одним из крупнейших мировых производителей сырья и изделий из керамики, в том числе комплектующих изделий ВВСТ. Однако, в наиболее критических переделах керамической технологии (синтез и высокотемпературная консолидация) советские предприятия значительно уступали по качеству зарубежным. Это отставание не преодолено до сих пор. Особенно, если учесть, что многие институты и ОКТБ исчезли с карты технологического развития страны. Оценивая зарубежный опыт последних 30 лет, можно сказать, что передовые фирмы используют для синтеза порошков методы золь-гель технологии и модификации магнетермического синтеза, что позволяет получать близкие к монодисперсным однородные по фазовому и химическому составу порошки, а для консолидации порошков преимущественно используют спекание. Как следует из содержания представленной диссертации, выполненная Е.П. Симоненко работа соответствует, а по некоторым вопросам превосходит передовой мировой уровень работ по данной тематике и является

существенным вкладом в развитие работ по получению высокотемпературной керамики в РФ.

Отметим, что соискателем проведен исключительно большой объем трудоемкого синтеза новых материалов и исследованию их свойств. Однако излишне подробное описание эксперимента вывело соискателя далеко за пределы обычного объема докторской диссертации.

В диссертации представлен обширный обзор литературы (570 ссылок), однако по большей части отсутствует сопоставление технологически значимых свойств керамики, синтезированной новыми методами разработанными Е.П.Симоненко и керамики, полученной по стандартным технологиям. Такое сопоставление только подчеркнуло бы достоинства работы. В обсуждении результатов эксперимента мало сводных обобщающих таблиц, которые позволили бы облегчить восприятие и анализ большого объема экспериментальных результатов.

Таким образом, в защищаемой работе решена конкретная научная задача: разработаны и реализованы новые низкотемпературные методы синтеза тугоплавких нанокристаллических карбидов, оксидов и ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния с применением золь-гель метода. Предложенные методы являются более энергоэффективными по сравнению с традиционными, позволяют получать наноразмерные порошки, наноструктурированные пленки, и модифицирующие матрицы требуемого фазового и химического состава для создания композиционных материалов.


Автореферат диссертации отражает основное содержание диссертации.

Диссертация заслушана и обсуждена на совместном заседании лаборатории исследования наноструктур, сектора покрытий и лаборатории неорганического синтеза ИХС РАН 05 октября 2016 г.

Диссертационная работа на тему **«Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов, оксидов и ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния»** Елизаветы Петровны Симоненко представляет собой законченный фундаментальный научный труд, по актуальности, научной новизне и практической значимости, а также объему и обоснованности научных результатов полностью соответствует всем критериям, предъявляемым к докторским диссертациям, изложенным в Положении о порядке присуждения ученых степеней (пункты 9-14), утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор,

Елизавета Петровна Симоненко, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

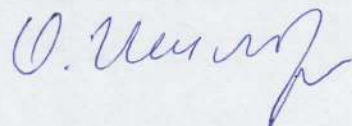
Заместитель директора по научной работе,
заместитель заведующего лабораторией
исследования наноструктур,
доктор химических наук,
специальность 02.00.04 – физическая химия,
Лапшин Андрей Евгеньевич



Заведующий Сектором покрытий,
доктор химических наук,
специальность 02.00.04 – физическая химия
Ефименко Людмила Павловна



Заведующая лабораторией неорганического синтеза
доктор химических наук
специальность 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов
Шилова Ольга Алексеевна



Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук (ИХС РАН),
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.
Тел. 8 (812) 328-07-02, 8(812)328-02-22,
e-mail: andrey.e.lapshin@gmail.com

Сведения о ведущей организации
 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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИХС РАН
Почтовый индекс, адрес организации	199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2
Веб-сайт	http://www.iscras.ru/
Телефон	+7 (812) 328-07-02
Адрес электронной почты	ichsran@isc.nw.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Лапшин А.Е., Шаповалов В.И., Арсентьев М.Ю., Комлев А.Е., Морозова А.А., Влияние режима термообработки на кристаллическую структуру и оптические свойства пленок оксида вольфрама // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 6. С. 830-841. 2. Шаповалов В.И., Морозова А.А., Лапшин А.Е., Определение оптических констант тонких диэлектрических пленок по спектрам пропускания // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 447-453. 3. Шилова О.А., Губанова Н.Н., Матвеев В.А., Байрамуков В.Ю., Кобзев А.П., Состав, структура и морфология поверхности наноразмерных платиносодержащих пленок, получаемых из зольей// Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 1. С. 112-122.. 4. Баньковская И.Б., Сазонова М.В., Коловертнов Д.В., Влияние оксида алюминия на жаростойкость покрытий на основе композиции борид циркония-кремний // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 1. С. 86-92. 5. Kolovertnov D.V., Ban'kovskaya I.B., Kinetics of

oxidation of the zirconium boride-silicon carbide composition in the air medium // Glass Physics and Chemistry. 2015. Т. 41. № 3. С. 324-328.

6. Сазонова М.В., Ефименко Л.П.
Антиокислительные эрозионностойкие покрытия для наиболее теплонагруженных зон теплозащиты орбитального корабля «Буран» // ФХС. 2012. Т. 38. № 6. С. 899-904
7. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Саликова А.П., Васильева И.А., Гончукова Н.О., Ратушняк С.Л. Реакционный синтез газонепроницаемых покрытий на основе системы борид циркония – нитрид кремния для защиты углеродных материалов // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 755 - 767
8. Ефименко Л.П., Сазонова М.В., Пугачёв К.Э., Полякова И.Г. Жаростойкость композитов системы $\text{MoSi}_2 - \text{TiB}_2 - \text{CrB}_2$ при температурах 900–1400 °С // ФХС. 2013. Т. 39. № 2 С. 308 - 32.
9. Kalinina M.V., Morozova L.V., Egorova T.L., Arsent'ev M.Y., Drozdova I.A., Shilova O.A., The dual role of SiO_2 as a pore former and sintering aid in the preparation of the porous ceramic in $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ system // Glass Physics and Chemistry. 2015. Т. 41. № 4. С. 431-436.
10. Морозова Л.В., Калинина М.В., Дроздова И.А., Полякова И.Г., Шилова О.А., Синтез и исследование нанокерамики класса шпинелей // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 6. С. 879-886.
11. Sychoy M., Nakanishi Y., Mimura H., Vasina E., Eruzin A., Mjakin S., Khamova T., Shilova O., Core-shell approach to control acid-base properties of surface of dielectric and permittivity of its composite // Chemistry Letters, Japan. 2015. Т. 44. № 2. С. 197-199.
12. Arsent'ev M.Y., Kalinina M.V., Tikhonov P.A., Morozova L.V., Kovalenko A.S., Koval'ko N.Y., Khlamov I.I., Shilova O.A., Synthesis and study of sensor oxide nanofilms in a $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ system // Glass Physics and Chemistry. 2014. Т. 40. № 3. С. 362-366.
13. Мезенцева, Л.П., Кручинина И.Ю., Осипов А.В., Кучаева С.К., Уголков В.Л., Попова В.Ф., Пугачев К.Э. Наноразмерные порошки ортофосфатов системы $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и керамика на их

	<p>основе. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 463–477.</p> <p>14. Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Popova V., Yakovlev A., Maslennikova T. Solid solutions and thermal transformations in the nanosized $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{LaPO}_4\text{-LuPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ systems. // J. Ceram. Sci. Tech. 2014. V. 5. N 3. P. 237–244.</p> <p>15. Мезенцева Л.П., Кручинина И.Ю., Осипов А.В., Уголков В.Л., Попова В.Ф., Лапенко А.Ю. Влияние особенностей синтеза на физико-химические свойства нанопорошков и керамических образцов ортофосфатов РЗЭ. // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 6. С. 905–909.</p>
--	--

Верно

Директор, академик

21.10.2016




В.Я. Шевченко