

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.01  
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской  
академии наук по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от «14» декабря 2016 г. протокол № 11

О присуждении Симоненко Елизавете Петровне, гражданке Российской Федерации ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния» по специальности 02.00.01-неорганическая химия принята к защите 21 июля 2016 года, протокол № 2, диссертационным советом Д 002.021.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31), приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Симоненко Елизавета Петровна 1979 года рождения, в 2004 году освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре (при Московской Государственной Академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова), в том же году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Синтез и строение координационно насыщенных алкоксоацетилацетонатов циркония и титана – прекурсоров для CVD и золь-гель техники» в диссертационном совете Д 212.120.05, созданном на базе Московской Государственной Академии тонкой химической технологии им.

М.В. Ломоносова (МИТХТ), в 2016 году завершила обучение в докторантуре (научный консультант доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук Севастьянов Владимир Георгиевич) при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, работает в должности ведущего научного сотрудника в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации в лаборатории химии лёгких элементов и кластеров.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Научный консультант – Севастьянов Владимир Георгиевич, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук, главный научный сотрудник Лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации, приказ от 02.10.2013 № 11-асп.

Официальные оппоненты:

Агафонов Александр Викторович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, лаборатория химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем); Алымов Михаил Иванович, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, директор (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук); Бурханов Геннадий Сергеевич, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий

лабораторией (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, лаборатория физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов), дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), г. Санкт-Петербург, в своем положительном заключении, подписанном заместителем директора по научной работе, заместителем лаборатории исследования наноструктур, доктором химических наук Андреем Евгеньевичем Лапшиным, заведующей сектором покрытий, доктором химических наук Людмилой Павловной Ефименко и заведующей лабораторией неорганического синтеза, доктором химических наук Ольгой Алексеевной Шиловой указала, что диссертационная работа Симоненко Елизавета Петровны 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 «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пункты 9-14), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013.

Соискатель имеет 302 опубликованных работы, в том числе 192 работы по теме диссертации, из них – 32 статьи, опубликованные в профильных рецензируемых научных журналах и 11 патентов на изобретение Российской Федерации. В опубликованных работах, в которые диссертант внес ведущий вклад, полностью отражены основные результаты диссертационной работы, в том числе в: 1. В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов, Синтез высокодисперсного тугоплавкого оксида циркония – гафния – иттрия с использованием золь-гель техники // Журн. неорганич. хим. – 2012. – Т. 57 – № 3 – С.355–361; 2. Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов, Синтез высокодисперсных сверхтугоплавких

карбидов тантала-циркония  $Ta_4ZrC_5$  и тантала-гафния  $Ta_4HfC_5$  через золь-гель технику // Журн. неорган. хим. – 2011. – Т. 56 – № 11 – С.1763–1769; 3. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, N.T. Kuznetsov, Synthesis, Vaporization and Thermodynamic Properties of Superfine  $Nd_2Hf_2O_7$  and  $Gd_2Hf_2O_7$  // Eur. J. Inorg. Chem. – 2013. – Т. 2013 – № 26 – С.4636–4644; 4. E.P. Simonenko, D.V. Sevast'yanov, N.P. Simonenko, V.G. Sevast'yanov, N.T. Kuznetsov, Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications // Russ. J. Inorg. Chem. – 2013. – Т. 58 – № 14 – С.1669–1693; 5. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, M.A. Zharkov, N.L. Shembel, I.D. Simonov-Emel'yanov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Preparation of high-porous SiC ceramics from polymeric composites based on diatomite powder // Journal of Materials Science – 2015. – Т. 50 – № 2 – С.733–744; 6. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, N.T. Kuznetsov, Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the  $Y_2O_3$ – $ZrO_2$ – $HfO_2$  system // Materials Chemistry and Physics – 2015. – Т. 153 – С.78–87; 7. В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, А.Н. Гордеев, Н.П. Симоненко, А.Ф. Колесников, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, А.В. Авраменко, Н.Т. Кузнецов, Поведение керамического материала  $HfB_2$ -SiC (45 об. %) в потоке диссоциированного воздуха и анализ спектра излучения пограничного слоя над его поверхностью // Журн. неорган. хим. – 2015. – Т. 60 – № 11 – С.1485–1499. В этих работах обоснована перспективность исследований, новизна подходов, актуальность и ценность полученных результатов для развития данной области знаний. Так, разработанный гибридный метод синтеза сверхтугоплавких карбидов, имеющих рекордно высокие температуры плавления, позволяет существенно (на ~1000 градусов) снизить температуру процесса и получать целевые продукты в нанокристаллическом состоянии. Разработанный метод получения пористой наноструктурированной карбидокремниевой керамики благодаря повышенной химической активности промежуточного состава  $SiO_2$ -C, полученного с применением золь-гель техники, позволяет повысить энергоэффективность за счет снижения температуры прессования, дает возможность избежать введения спекающих добавок и

исключить отдельные стадии синтеза нанодисперсного порошка SiC с последующим высокотемпературным его компактированием, защищен патентов РФ (Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, А.В. Авраменко, Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, Способ получения наноструктурированной карбидокремниевой керамики // Пат. РФ 2556599 от 10.07.2015). Созданный относительно низкотемпературный метод изготовления ультравысокотемпературных керамических материалов  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  (10-65 % об. SiC) с повышенной окислительной стойкостью не имеет аналогов в специализированной мировой и отечественной научной литературе.

На автореферат поступили отзывы доктора технических наук Александра Ивановича Савватимского (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук), кандидата технических наук Сергея Николаевича Перевислова (Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт материалов»), доктора химических наук, старшего научного сотрудника Виктора Владимировича Попова (Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»), доктора технических наук, профессора Валерия Владимировича Горского (Акционерное общество «Военно-промышленная корпорация «Научно-производственное объединение машиностроения»), от Акционерного общества «Военно-промышленная корпорация «Научно-производственное объединение машиностроения» в лице Первого заместителя Генерального директора – Заместителя Генерального конструктора доктора технических наук Александра Анатольевича Дергачева, доктора технических наук Валерия Владимировича Горского и начальника отдела композиционных материалов Александра Владимировича Ширяева, доктора технических наук Михаила Романовича Орлова и кандидата технических наук Дениса Вячеславовича Гращенкова (Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации), кандидата химических наук Петра Сергеевича Соколова и кандидата технических наук Ирины Юрьевны Келиной (Государственный научный центр

Российской Федерации Акционерное общество «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина»), доктора химических наук Ларисы Алексеевны Земсковой (Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук), доктора технических наук, профессора, академика Российской академии наук Федора Васильевича Гречникова (федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»), доктора химических наук, профессора Владимира Геннадьевича Конакова (Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета), доктора физико-математических наук Анатолия Федоровича Колесникова и кандидата физико-математических наук Андрея Николаевича Гордеева (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук), доктора химических наук, профессора Виктора Николаевича Сережкина и доктора химических наук, доцента Дениса Валериевича Пушкина (Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева). В поступивших отзывах отмечена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость и ценность полученных результатов диссертационной работы. Отмечена высокая квалификация диссертанта, экспериментальное мастерство и глубокий уровень проработки теоретических аспектов работы. В качестве критических замечаний в отзывах на автореферат отмечены отсутствие данных по теплопроводности и подробной характеристике механических свойств образцов, отсутствие обсуждения фазового превращения  $\beta\text{-SiC} \rightarrow \alpha\text{-SiC}$ , сопровождающегося ростом вытянутых зерен, отсутствие конкретизации температурного интервала фазовой стабильности  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , отсутствие данных по химической чистоте использованных порошков  $\text{HfB}_2$  и  $\text{SiC}$ , расхождение по использованным для расчетов значениям плотности  $\text{HfB}_2$ , отсутствие обсуждения возможности образования карбида гафния при термообработке состава  $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2\text{-C})$ , необходимость проведения испытаний материалов  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  в виде образцов, имеющих форму клина, а также в

сверхзвуковых условиях, необходимость применения в работе одной размерности температуры. Во всех отзывах отмечен частный характер замечаний, не влияющий на общую высокую оценку диссертационной работы и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также широкой возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

- *Разработаны и реализованы* новые подходы к синтезу важнейших высокодисперсных составляющих компонентной базы для создания ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  – карбида кремния, сверхтугоплавких карбидов и оксидов металлов – с использованием приемов золь-гель технологии. Они позволяют получать указанные бинарные соединения при пониженных температурах в виде высокодисперсных порошков, тонких наноструктурированных пленок и модифицирующих матриц при создании композиционных материалов и изделий сложной формы.

- *Предложены* новые оригинальные методы изготовления пористой наноструктурированной карбидокремниевой керамики путем одновременного высокотемпературного компактирования и карботермического синтеза  $\text{SiC}$ , композиционных порошков  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  и ультравысокотемпературных керамических материалов состава  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$ , в которых карбид кремния является нанокристаллическим, что *обеспечивает* их повышенную окислительную стойкость.

- *Доказана* зависимость скорости формирования геля при гидролизе металлосодержащих прекурсоров класса алкоксоацетилацетонатов металлов от соотношения лигандов во внутренней сфере.

- Установлена зависимость реакционной способности получаемых золь-гель методом промежуточных продуктов синтеза нанокристаллического карбида кремния от условий карбонизации соответствующего кремний-полимерсодержащего ксерогеля, что открывает перспективу дальнейшего снижения температуры синтеза SiC.

Применительно к проблематике диссертации:

1) Результативно использован комплекс экспериментальных методик, включающих неорганический синтез металлсодержащих прекурсоров, приемы золь-гель технологии получения связнодисперсных коллоидных систем, методы высокотемпературной химии, в том числе искровое плазменное спекание и горячее прессование, синтез при пониженном давлении.

2) В диссертационной работе *впервые научно обоснована* с использованием собственных экспериментальных данных возможность длительного (до 40 мин) плазмохимического воздействия на пористые (20-40 %) керамические материалы состава HfB<sub>2</sub>/SiC (10-45 % об.SiC) без катастрофического разрушения, несмотря на установившиеся температуры поверхности 2500-2700°C. Установлено, что это обеспечивается антиокислительным действием залегающего в глубоких областях материала слоя боросиликатного стекла, имеющего пониженную благодаря термобарьерного действия пористого каркаса HfO<sub>2</sub> температуру <1900-1950°C.

3) *Найдены* новые возможности повышения окислительной стойкости ультравысокотемпературных материалов за счет нанесения на поверхность частиц диборида гафния нанодисперсного карбида кремния, что приводит к изменению механизма окисления за счет более низкотемпературного формирования защитного слоя боросиликатного стекла.

4) На примере создания модифицирующей нанокристаллической оксидной матрицы при получении функционально-градиентного материала SiC/(ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) *обоснована гипотеза* о том, что путем варьирования состава координационной сферы металлсодержащего прекурсора возможно направленно изменять толщину уплотненной приповерхностной области и создавать градиент состава композита по глубине.



5) *Выявлена* взаимосвязь повышенной дисперсности и равномерного взаимного распределения компонентов, а следовательно, и реакционной способности получаемой золь-гель методом системы  $\text{SiO}_2\text{-C}$  с условиями ее получения, прежде всего, температурой и длительностью карбонизации ксерогеля.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

1) *Разработан* новый энергоэффективный способ изготовления ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов на основе диборида гафния с повышенной окислительной стойкостью, объединяющий стадии карботермического синтеза нанокристаллического карбида кремния и горячего прессования керамики, что в контексте формирования композитов с равномерным распределением компонентов позволяет избежать дополнительных стадий получения высокодисперсного порошка  $\text{SiC}$ , смешения и совместного помола порошков  $\text{HfB}_2$  и  $\text{SiC}$ .

2) *Определены* перспективы применения под длительным воздействием высокоэнтальпийного потока воздуха, в том числе при температуре поверхности  $2500\div 2700^\circ\text{C}$ , керамических материалов состава  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$ , содержащих до 45 % об.  $\text{SiC}$  и имеющих пористость до 20-40%.

3) *Разработаны* оптимизированные методы получения нанокристаллических карбидов ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{Ta}_4\text{ZrC}_5$  и  $\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ ) при относительно низких температурах ( $\leq 1500^\circ\text{C}$ ) через золь-гель стадию получения высокодисперсных и химически активных стартовых составов  $\text{MO}_x\text{-C}$ , где  $\text{M}$  –  $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Ta}$ .

4) *Создан* новый метод получения пористой  $\text{SiC}$ -керамики, включающий карботермический синтез непосредственно в ходе изготовления материала при искровом плазменном спекании или горячем прессовании высокодисперсного химически активного состава  $\text{SiO}_2\text{-C}$ , полученного золь-гель методом.

5) *Разработан* новый метод изготовления высокопористой карбидокремниевой керамики с применением полимерной технологии на основе природного сырья – диатомитового порошка, позволяющего получать изделия сложной формы и варьировать значение пористости.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ:

- 1) Результаты физико-химических методов анализа получены на современном сертифицированном оборудовании мирового уровня, проходящем необходимые плановые процедуры поверки и калибровки по современным методикам с использованием сертифицированных и постоянно обновляемых баз данных.
- 2) Эксперименты выполнены с применением общелабораторного оборудования, по легко осуществляемым методикам, исключая влияние случайных факторов на результаты, и с использованием широко доступных материалов и могут быть легко проверены
- 3) Данные экспериментов, полученные в диссертационной работе, согласуются с достоверными данными других исследователей, в части, где это сравнение допустимо.

- для теории:

- 1) Теоретическая основа работы опирается на общепризнанные фундаментальные подходы, исключая неоднозначную трактовку результатов.
- 2) Данные, полученные в диссертационной работе, согласуются с опубликованными достоверными данными других исследователей, в части, где это сравнение допустимо. Научно обоснованы и аргументированы приемы и методы обобщения полученной информации с обоснованием их выбора.
- 3) Термодинамическое моделирование процессов осуществлено с применением согласованной базы данных термодинамических свойств веществ и алгоритмов расчета, зарекомендовавших себя в мире, – комплекса ИВТАНТЕРМО.

Личный вклад соискателя состоит во включенном участии на всех этапах выполнения диссертационной работы, а именно: в постановке цели и задач исследования, критическом анализе литературных источников по теме диссертации, формулировке подходов к решению конкретных проблем, разработке экспериментальных методик, осуществлении экспериментов по синтезу высокодисперсных оксидов и карбидов, планировании экспериментов по горячему прессованию и искровому плазменному спеканию, анализе,

интерпретации и обобщении результатов на всех стадиях работы, подготовке основных публикаций в рецензируемых изданиях. В обобщении результатов и формулировании основных выводов по диссертации принимал участие научный консультант чл.-корр. РАН В.Г. Севастьянов, в термодинамическом моделировании процессов синтеза карбидов участвовал д.х.н. Ю.С. Ежов (ОИВТ РАН), часть экспериментальных работ по синтезу сверхтугоплавких карбидов и оксидов металлов под руководством автора проведена аспирантами и студентами, некоторые эксперименты проведены совместно с коллегами, чья роль отмечена в диссертации и автореферате.

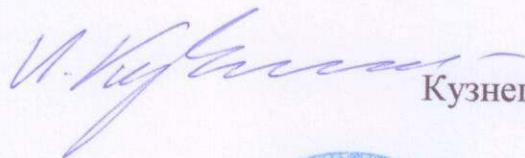
Таким образом, диссертация Симоненко Елизаветы Петровны «Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния» является законченной научно-квалификационной работой, в которой поставлены и решены актуальные и практически важные научные проблемы, вносящие значительный вклад в развитие неорганической химии и неорганического материаловедения, а именно: разработаны и реализованы новые подходы к синтезу высокодисперсных тугоплавких карбидов и оксидов – компонентов высокотемпературных композиционных материалов, а также созданы новые энергоэффективные методы изготовления ультравысокотемпературных керамических материалов для изделий авиакосмического сектора.

Диссертационная работа Симоненко Елизаветы Петровны соответствует критериям, установленным пп. 9 – 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

На заседании от «14» декабря 2016 г., протокол № 11, диссертационный совет принял решение присудить Симоненко Елизавете Петровне учёную степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 15 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту - нет человек, проголосовали: за 21, против нет, недействительных бюллетеней нет (протокол заседания счетной комиссии № 2 от 14.12.2016).

Председатель диссертационного совета,  
академик



Кузнецов Николай Тимофеевич

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук,



Быков Александр Юрьевич

14.12.2016

