

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Николаева Виталия Александровича на тему: «Золь-гель синтез наноматериалов различного типа на основе диоксида и карбида титана», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Актуальность выбранной темы

Диоксид титана активно применяется в целлюлозно-бумажной, фармацевтической промышленности, солнечной энергетике, сенсорике, фотокатализе. Тонкие пленки из диоксида титана являются перспективными элементами мембран и просветляющих покрытий. Карбид титана применяется в качестве легирующего компонента сплавов, защитных покрытий металлов, при производстве быстрорежущего инструмента, высокотемпературных лопаток турбин, сопел реактивных авиационных двигателей, электродов защитных экранов и тиглей, а также при производстве паст и др. Все перечисленные материалы на основе оксида и карбида титана делают порошки TiO_2 и TiC незаменимыми компонентами при производстве различных изделий лёгкой и тяжелой промышленности.

При такой достаточно высокой необходимости в данных материалах в России практически отсутствует производство порошков оксида и карбида титана. И хотя отдельные предприятия малыми объемами выпускают данные порошки, химический состав, морфология и дисперсность их может отличаться в зависимости от партии.

Получение наноразмерных порошков оксида и карбида титана является крайне **актуальной** задачей, с которой автор диссертационной работы достойно справился. Представленную В.А. Николаевым и отработанную технологию наноразмерных порошков оксида и карбида титана можно в дальнейшем перенести в объемы опытного производства с целью получения на их основе изделий с повышенным уровнем механических и эксплуатационных характеристик.

Работа представляется завершенным циклом исследований – от синтеза сырьевых компонентов оксида и карбида титана до получения конечных материалов

и оценки их свойств. В связи с этим полученные результаты представляют значительный интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Целью работы является разработка подходов к золь-гель синтезу с применением алкоксоацетилацетонатов титана наноматериалов на основе диоксида и карбида титана в виде порошков, тонких плёнок, объёмной керамики и компонентов композиционных материалов, позволяющих в зависимости от состава координационной сферы прекурсоров и их реакционной способности при гидролизе и поликонденсации регулировать дисперсность и микроструктуру продуктов, а также реакционную способность промежуточных продуктов состава «TiO₂-C» при карботермическом синтезе карбида титана.

Степень обоснованности научных положений

Научная новизна работы состоит из следующих основных положений:

- Разработана золь-гель методика получения наноматериалов различного типа (нанопорошки, наноструктурированные тонкие пленки, пористая керамика, матрица композиционных материалов) на основе диоксида и карбида титана, позволяющих варьировать их дисперсность и микроструктуру;
- Выявлены особенности фазовых превращений TiO₂ в виде тонких наноструктурированных пленок в зависимости от их толщины;
- Создан низкотемпературный тонкопленочный хеморезистивный газовый сенсор на кислород, определены зависимости величины отклика от параметров термической обработки и, следовательно, дисперсности частиц TiO₂;
- Разработан новый энергоэффективный метод получения наноструктурированной пористой TiC-керамики путем реакционного спекания высокодисперсного и химически активного состава «TiO₂-C», полученного золь-гель методом;
- Установлены зависимости градиентной структуры материалов SiC/TiC от состава титансодержащих прекурсоров.

В тексте диссертационной работы подробно описаны методы, которые Виталий Александрович использовал для проведения экспериментальных исследований: синтез наноразмерного порошка диоксида титана; анализ морфологии, фазового и химического состава полученного порошка; получение нанострукту-

рированной пористой TiC-керамики путем реакционного спекания высокодисперсного и химически активного состава «TiO₂-C»; анализ свойств материалов, полученных методами горячего прессования и искрового плазменного спекания.

Всё вышесказанное позволяет сделать вывод, что научные положения и заключение хорошо обоснованы, логично вытекают из материала диссертационной работы.

Практическая значимость

Исходя из результатов работы и обоснования полученных данных, представлены рекомендации целесообразности применения тех или иных видов керамики, использования различных технологических операций и методик получения пористых материалов на основе карбида титана, путём горячего прессования и искрового плазменного спекания высокодисперсных смесей «TiO₂-C», полученных с использованием гетеролигандных комплексов с различным составом координационной сферы, для разных областей применения. Спекание проводилось в интервале температур 1400–1700 °С, при давлении 32,3 – 43,6 МПа (ИПС), 10 – 30 МПа (ГП) в течение 5 – 15 мин (ИПС), 30 мин (ГП)). Средний размер кристаллитов для всех материалов не превышает 54 ± 5 нм. Наиболее плотная нанокристаллическая керамика получена обоими методами консолидации при наибольшем давлении и температуре 1700 °С – 4,33 г/см³ (ИПС), 4,04 г/см³ (ГП).

Яркость научным исследованиям в работе придает использование автором современного оборудования для анализа микроструктуры (атомно-силовая, растворяющая и просвечивающая электронная микроскопия), фазового состава (РФА и КР-спектроскопия), физических свойств (плотность и пористость). Термическое поведение реагентов и продуктов изучалось с применением совмещенного ДСК/ТГА/ДТА. Удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам определялись по данным низкотемпературной сорбции азота и ртутной порометрии. Изучение объемной микроструктуры материалов осуществлялось с применением рентгеновской компьютерной микротомографии. В работе также использовался ряд уникальных методик: синтеза материалов (золь-гель метод),

формирования наноструктурированных пленок TiO_2 и TiC методом dip-coating, получения пористых высокодисперсных смесей « $\text{TiO}_2\text{-C}$ » (метод горячего прессования, искрового плазменного спекания).

Апробация работы.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах из перечня, рекомендованного ВАК Российской Федерации, результаты работы доложены на 11 Всероссийских и Международных научных конференциях. Таким образом, содержание рассматриваемой работы в достаточной мере доведено до сведения научной общественности.

Диссертационная работа В.А. Николаева представляет собой завершенное научное исследование, изложена на 163 страницах, содержит 57 рисунков и 10 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов и списка литературы (243 наименований).

Рассматриваемая диссертация является законченным исследованием, направленным на решение важной и актуальной проблемы. Она выполнена на высоком научном уровне, с использованием современных методов, новых оригинальных методик НИР и представляет серьезный вклад в создание физико-химических основ получения исходных наноразмерных порошковых материалов на основе оксида и карбида титана и пористых материалов на основе TiC .

Оценка завершенности диссертации

Диссертация В.А. Николаева написана хорошим научным языком, грамотно, орфографических ошибок и опечаток чрезвычайно мало, с использованием большого количества таблиц и рисунков. Однако все они достаточно информативны. В целом диссертационная работа В.А. Николаева производит хорошее впечатление. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

По содержанию работы возникли следующие замечания и вопросы:

1. В работе перечислены возможные области применения (варианты использования) микронных и наноразмерных порошков диоксида и карбида титана, но в пункте «Практическая значимость» не показано конкретное, планируе-

мое использование синтезируемых с данными дисперсностью, морфологией, фазовым составом, реакционной способностью и др. порошков.

2. Зачем для получения пористой керамики автор использовал такие технологически сложные методы как горячее прессование и искровое плазменное спекание, в то время как наноструктурированная TiC-керамика легко должна получаться методами свободного спекания?

3. Из работы не совсем ясно как контролировали и определяли химический состав конечного синтезированного порошкового материала диоксида титана и карбида титана?

4. Хорошим дополнением к работе было бы предоставление сравнительных свойства (плотности и пористости) материалов, полученных методом горячего прессования искрового плазменного спекания, со свойствами аналогичных материалов, полученных из микронных порошков (коммерчески доступных).

5. Хотелось, чтобы автор для всесторонней оценки полученных спеченных материалов определил их механические характеристики, например, прочность при сжатии, модуль упругости и другие.

6. Почему плотность горячепрессованных материалов ниже плотности материалов, полученных методом искрового плазменного спекания, и с чем это может быть связано? Если свойства зависят от режимов спекания, почему для сравнения свойств выбраны разные технологические режимы для процессов горячего прессования и искрового плазменного спекания?

Заключение и выводы

Указанные замечания носят, скорее характер пожеланий. Они не снижают научный уровень работы и не влияют на общую высокую оценку выполненных исследований. Диссертация хорошо структурирована, грамотно оформлена и **полностью соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.01 – Неорганическая химия**. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Приведенные в заключении выводы закономерно следуют из полученных в работе результатов.

Считаю, что рассматриваемая диссертационная работа представляет собой законченное исследование, свидетельствующее о большом вкладе соискателя в развитие неорганической химии, и соответствует требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. А её автор, Николаев Виталий Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Начальник сектора отдела
конструкционной керамики АО «ЦНИИМ»,
кандидат технических наук,
по специальности 05.17.11 – Технология
силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

25 мая 2018 г.

Сергей Николаевич Перевислов

Адрес АО «ЦНИИМ»: 191014, г. Санкт-Петербург, ул. Парадная, д. 8
Тел. сот.: 8(904) 551-49-55
E-mail: perevislov@mail.ru

Подпись Перевислова С.Н. заверяю,
начальник отдела кадров АО «ЦНИИМ»



Т.А. Чепикова

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Николаева Виталия Александровича на тему
«Золь-гель синтез наноматериалов различного типа на основе диоксида и карбида титана» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Перевислов Сергей Николаевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат технических наук
Ученое звание	Нет
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	АО «Центральный научно-исследовательский институт материалов» (АО «ЦНИИМ»)
Занимаемая должность	Начальник сектора отдела конструкционной керамики
Почтовый индекс, адрес	191014, Санкт-Петербург, ул. Парадная, д. 8
Телефон	+7 (812) 271-49-72
Адрес электронной почты	
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	
1. Перевислов, С.Н. Жидкофазно-спеченный карбид кремния: спекание, структура, механические свойства (обзор) / С.Н. Перевислов, Д.Д. Несмелов // Огнеуп. и техн. керам. 2014. № 4/5. С. 3-13	
2. Несмелов, Д.Д. Реакционно-спеченные материалы на основе карбида бора и карбида кремния (обзор) / Д.Д. Несмелов, С.Н. Перевислов // Стекло и керамика. 2014. № 9. С. 14-21.	
3. Перевислов, С.Н. Влияние методов предварительного синтеза сложных оксидов на уплотняемость жидкофазно-спеченных карбидокремниевых материалов / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, С.В. Вихман, М.В. Томкович // Огнеуп. и техн. керам. 2015. № 7/8. С. 30-36	
4. Перевислов, С.Н. Влияние методов подготовки оксидов на механические свойства жидкофазно-спеченных карбидокремниевых материалов / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, С.В. Вихман // Огнеуп. и техн. керам. 2015. № 10. С. 23-28	
5. Перевислов, С.Н. Свойства композиционной керамики на основе SiC и Si ₃ N ₄ с наноразмерной составляющей / С.Н. Перевислов, Д.Д. Несмелов // Стекло и керамика. 2016. № 7. С. 15-17.	
6. Перевислов, С.Н. Влияние наноразмерных оксидных добавок на физико-механические свойства SiC-материалов / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, М.В. Томкович // Огнеуп. и техн. керам. 2016. № 11-12. С. 7-12.	
7. Перевислов, С.Н. Горячепрессованные керамические материалы в системе SiC-YAG / С.Н. Перевислов, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, М.В. Томкович //	

- Неорганические материалы. 2017. Т. 53. №2 С. 206-211.
8. Несмелов Д.Д. Осаждение эвтектической композиции $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ на поверхность частиц SiC / Д.Д. Несмелов, О.А. Кожевников, С.С. Орданьян, С.Н. Перевислов // Стекло и керамика. 2017. № 2. С. 9-14.
 9. Перевислов, С.Н. Повышение жаропрочности реакционно-спеченного карбида кремния / С.Н. Перевислов, Д.А. Трубин // Огнеуп. и техн. керам. 2017. № 3. С. 9-14.
 10. Перевислов, С.Н. Влияние добавки Si на микроструктуру и механические свойства горячепрессованного B_4C / С.Н. Перевислов, А.С. Лысенков, С.В. Вихман // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. №4 С. 369-374
 11. Румянцев, И.А. Облегченные композиционные керметы, полученные методом титанирования / И.А. Румянцев, С.Н. Перевислов // Новые огнеупоры. 2017. № 7. С. 54-57.
 12. Перевислов, С.Н. Ударопрочные керамические материалы на основе карбида кремния / С.Н. Перевислов, И.А. Беспалов // Письма в журнал технической физики. 2017. Т. 43, № 15. С. 73-78.
 13. Перевислов, С.Н. Микроструктура и механические свойства LPSSiC материалов с высокодисперсной спекающей добавкой / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, А.П. Шевчик, М.В. Томкович // Новые огнеупоры. 2017. № 10. С. 42-47.
 14. Фролова, М.Г. Особенности формования изделий из карбида кремния методом горячего шликерного литья / М.Г. Фролова, А.В. Леонов, Ю.Ф. Каргин, А.С. Лысенков, Д.Д. Титов, Н.В. Петракова, С.Н. Перевислов и др. // Материаловедение. 2017. № 12. С. 32-36.

Перевислов С.Н.

Подпись Перевислова С.Н. заверяю
начальник отдела кадров АО «ЦНИИМ»



Т.А. Чепикова