

ОТЗЫВ

официального оппонента Савченко Николая Леонидовича
на диссертационную работу Петрушиной Марии Юрьевны «Система $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$
($0 \leq x \leq 2$): синтез, химические и структурно-фазовые превращения при воздействии
температуры и давления», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность темы диссертации. Материалы с отрицательным тепловым расширением привлекают большое внимание в связи с острой потребностью в применении в различных областях и, в частности, в области высокоточных устройств. Материалы с отрицательным тепловым расширением и материалы, демонстрирующие положительное тепловое расширение, могут служить друг для друга ингибиторами теплового расширения для разработки материалов с желаемым коэффициентом теплового расширения. В последние годы физики и химики идентифицировали много видов материалов с отрицательным тепловым расширением, включая хорошо известные соединения: ZrW_2O_8 , наночастицы CuO , ScF_3 , соединения на основе $PbTiO_3$, соединения на основе $MnCoGe$ и другие. Чтобы соответствовать требованиям высокоразвитых отраслей промышленности, важно разработать материалы с отрицательным тепловым расширением с широкими окнами рабочих температур, большими коэффициентами теплового расширения и превосходными механическими свойствами. В связи с вышесказанным диссертационная работа Петрушиной М.Ю. является чрезвычайно актуальной, поскольку ставит своей целью изучение синтеза и физико-химических свойств системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) под воздействием температуры и давления для создания керамических композитов с программируемым тепловым расширением.

Анализ содержания работы. Работа состоит из введения, пяти разделов, перечня основных результатов и выводов, списка литературы, включающего 180 наименования. Работа изложена на 119 страницах, содержит 44 рисунка, 9 таблиц и 3 приложения.

Во введении представлены актуальность исследований, степень разработанности темы, цель и задачи работы, научная новизна результатов, их теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, данные об апробации работы и положения, выносимые на защиту.

В первом разделе представлен литературный обзор материалов с отрицательным тепловым расширением, которые активно используются для решения технических задач, направленных на устранение несовместимости термического расширения элементов конструкций. Рассмотрено многообразие полиморфных модификаций для ZrW_2O_8 , $ZrMo_2O_8$, а также непрерывный ряд твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$. Выделено 4 основных группы композитов, полученных с добавлением вольфрамата циркония: полимер- ZrW_2O_8 , металл – ZrW_2O_8 , керамика – ZrW_2O_8 , ZrW_2O_8 – цемент. Представлено заключение литературного обзора, в котором поясняются поставленные задачи диссертационной работы и объекты исследования.

Во втором разделе изложены методики получения непрерывного ряда твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) и композитов $ZrO_2(3\%Y_2O_3) + 20\%Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ (25 мас. %).

В третьем разделе представлены применяемые физические методы исследования полученных материалов.

В четвертом разделе представлены результаты синтеза и идентификации синтезированных прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$), термогравиметрических исследований $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) и описаны химические и структурно-фазовые превращения для $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) и $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Кроме этого, была произведена оценка коэффициентов термического расширения кубических $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 < x < 2$) и изучено воздействие давления на систему $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Проведенный комплекс исследований позволил поэтапно описать механизм образования ZrW_2O_8 . На первой стадии происходит переход из кристаллического прекурсора $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ в рентгеноаморфную фазу, а на второй при повышении температуры – образование зародышей и дальнейшее образование кристаллов кубического ZrW_2O_8 .

Полученные данные рентгенофазового *in situ* анализа позволили сопоставить тепловые эффекты, регистрируемые на термограммах с обнаруженными фазовыми переходами для непрерывного ряда твердых растворов.

Были определены температурные точки тепловых эффектов, наблюдаемых при нагревании, для непрерывного ряда $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$). Получены данные для кубического $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$): температура перехода из упорядоченной фазы в разупорядоченную, рассчитанные КТР, размер кристаллитов для неупорядоченной фазы.

Были найдены полностью необратимые превращения при повышении давления из разупорядоченного куб.- $ZrWMoO_8$ и упорядоченного куб.- $ZrWMoO_8$ в аморфную фазу при 2.20 ГПа. Установлено, что давление фазового перехода для $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$ из кубической фазы в ромбическую фазу значительно выше, чем для чистой кубической фазы твердых растворов вольфрамата циркония и обогащенного Mo $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$).

В пятом разделе приведены результаты исследования свойств керамических материалов ($ZrO_2(Y_2O_3) + 20\%Al_2O_3 - ZrW_2O_8$).

Показано, что введение вольфрамата циркония привело к значительному уменьшению величины коэффициента термического расширения по сравнению с $ZrO_2 - 20\%Al_2O_3$ за счет формирования в процессе спекания фазы $Al_2(WO_4)_3$.

Наконец, в **заключении** и в **основных результатах** и **выводах** сформулированы основные закономерности в формировании структуры и свойств изученных материалов.

Научная новизна диссертационной работы Петрушиной М. Ю. связана с тем, что произведено комплексное исследование позволяющее подробно описать энергоэффективный синтез системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) термическим разложением прекурсора, полученного гидротермальным методом. Данный метод позволяет получать гомогенные наноразмерные низкоагломерированные порошки с отрицательным тепловым расширением.

Теоретическая значимость результатов исследований состоит в том, что полученные данные позволяют существенно повысить уровень физических представлений об эволюции и механизмах формирования наноразмерных материалов в системе $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ с отрицательным тепловым расширением.

К **практической значимости** работы можно отнести возможность использования полученных в ходе выполнения работы наноразмерных материалов с отрицательным тепловым расширением во многих областях промышленности: в аэрокосмической, при создании высокоточных оптических зеркал, в современной микроэлектронике, в стоматологии, при производстве различных пар трения.

Достоверность полученных в диссертации результатов, основных выводов, заключений и положений диссертации не вызывает сомнений. Она обеспечена комплексом апробированных экспериментальных методик, анализом литературы, согласованием полученных результатов с данными других авторов.

деланные в диссертации выводы обоснованы и полностью отвечают задачам исследования и полученным результатам.

Материал хорошо **опубликован и апробирован** на конференциях различного уровня. Основные выводы диссертационной работы соответствуют ее содержанию.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Замечания по диссертационной работе

1. Считаю, что положения можно было представить более развернуто, чтобы более контрастно и полно продемонстрировать пользу от проведенного исследования и его ценность.

2. При описании практической значимости работы автор ничего не написал про возможное применение в различных трибологических системах. Вместе с тем положительное тепловое расширение является критической проблемой во многих приложениях, когда материал подвергается интенсивному нагреву. Это чрезвычайно важный фактор в условиях трения скольжения, когда имеет место сильная локализованная деформация и рассеивание энергии при контакте двух шероховатых поверхностей, которые контактируют друг с другом только реальными контактными площадками, а интенсивный нагрев приводит к дополнительному (термически индуцированному) напряжению между контактом и термическим расширением неровности. Перспективным подходом для повышения износостойкости является использование новых адаптивных материалов, которые обладают отрицательным коэффициентом теплового расширения.

3. В пятом разделе работы отсутствуют количественные данные о формирующейся остаточной пористости при спекании керамического композита $(ZrO_2(Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3) - ZrW_2O_8$.

Высказанные замечания не отражаются на общей положительной оценке работы, и их можно отнести как рекомендации автору для последующего анализа.

Заключение. По объёму и уровню проведённых исследований, новизне полученных результатов, их научной и практической значимости диссертационная работа Петрушиной М. Ю. может быть квалифицирована как завершённый научный труд, вносящий существенный вклад в комплексный подход по исследованию и оптимизации фазового состава и структуры наноразмерных материалов в системе $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ с отрицательным тепловым расширением с целью расширения

потенциальных областей их практического применения в различных отраслях промышленности.

Считаю, что работа полностью соответствует всем требованиям предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии пунктами 9-11,13,14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а её автор - Петрушина Мария Юрьевна - заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук, ведущий
научный сотрудник лаборатории
контроля качества материалов и
конструкций Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской
академии наук



Савченко Николай Леонидович

27.08.2021

634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4
Телефон: +7 (3822) 49-18-81 Факс: +7 (3822) 49-25-76.
E-mail: savnick@ispms.tsc.ru
Согласен на обработку данных

Подпись Савченко Николая Леонидовича заверяю
Ученый секретарь Института физики
прочности и материаловедения СО РАН
Кандидат физико-математических наук



Матолыгина Н. Ю.