

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Институт химии твердого тела и  
механохимии Сибирского отделения Российской

академии наук (ИХТТМ СО РАН),

х.н., член-корреспондент РАН

/А. П. Немудрый

*августа* 20*21* г.



### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Петрушиной Марии Юрьевны на тему «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.

Диссертационная работа Петрушиной М. Ю. посвящена синтезу и изучению химических и физических свойств системы твердых растворов  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) под воздействием как температуры, так и давления. Материалы такого рода обладают отрицательным тепловым расширением и представляют интерес в качестве компенсаторов теплового расширения в керамических, металлических и полимерных композитах. В работе представлены данные о получении керамических материалов на основе вольфрамата циркония, коэффициент теплового расширения которых значительно уменьшился относительно значения для исходных порошков. Таким образом изучение данной системы, обладающей отрицательным тепловым расширением, может внести значительный вклад в решение проблемы получения композиционных материалов с особыми теплофизическими свойствами. На основании этих фактов можно считать, что представленная диссертационная работа представляет собой актуальное научное исследование, направленное на синтез и изучение химических и структурно-фазовых превращений смешанных оксидных твердых растворов для создания керамических композитов с программируемым тепловым расширением.

**Научная новизна и значимость** работы заключается в том, что был применен энергоэффективный гидротермальный метод синтеза прекурсоров  $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) с последующим термолизом для получения твердых растворов  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) в более широком диапазоне составов, чем представлено в литературных данных. Автором впервые произведен расчет коэффициентов теплового расширения для полного ряда твердых растворов  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), а также изучены границы структурно-фазовых превращений, происходящих при воздействии температуры и давления  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Кроме того, получена совокупность данных, наиболее полно отражающая влияние добавки  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  ( $x=0$ ) на механические и дилатометрические свойства керамики ( $ZrO_2-Al_2O_3$ ).

Диссертация Петрушиной М. Ю. построена по классической схеме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 180 источников. Работа представлена 119 страницами машинописного текста и состоит из 44 рисунков и 9 таблиц.

Во **введении** автором обоснована актуальность темы исследования, показана ее степень разработанности, обозначена цель диссертационной работы и сформулированы конкретные задачи, названа практическая и теоретическая значимость работы, приведены методология и методы диссертационного исследования, а также выносимые на защиту положения.

**Литературный обзор** разделен на три смысловые части. В первой части литературного обзора рассмотрены основные механизмы, приводящие к эффекту отрицательного теплового расширения. К таковым относятся структурная гибкость, уменьшение атомного радиуса, фазовые переходы, магнитообъемный эффект и изменение электронной конфигурации. Вторая часть обзора посвящена композитным материалам на основе материалов с ОТР. Обозначены основные требования, предъявляемые к композитным материалам такого типа: термодинамическая стабильность и необходимый размер получаемых частиц. Завершающая третья часть обзора посвящена информации о фазовых и структурных превращениях  $AM_2O_8$  ( $A = Zr; M = W, Mo$ ) под воздействием температуры и давления. В финальной части литературного обзора представлены данные о композитных материалах на основе  $ZrW_2O_8$ . 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. В целом литературный обзор достаточно полно освещает текущее состояние дел в данной области исследования.

В **экспериментальной части** даны сведения об используемых методах, описана методика гидротермального синтеза прекурсоров, параметры термолиза для получения кубических фаз целевого вещества, а также методика получения композитов  $ZrO_2(3\%Y_2O_3) + 20\%Al_2O_3$  -

ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (25 мас. %). Также представлены применяемые физические методы исследования, полученных материалов: рентгенофазовый анализ, энергодисперсионный анализ, термический анализ, высокотемпературные *in situ* рентгенофазовые исследования, угловая дисперсионная дифракция рентгеновских лучей с одновременной компрессией образцов, оптическая и сканирующая микроскопия, механические испытания и дилатометрия.

**Обсуждение результатов** содержит описание результатов экспериментов, связанных с применением к системе твердых растворов ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> (0 ≤ x ≤ 2) как температуры, так и давления. Представлен анализ рентгенографических и термометрических данных для непрерывного ряда твердых растворов. Обсуждаются данные о коэффициентах термического расширения и температуры фазовых превращений. Представлены данные о механических и дилатометрических свойствах композитов ZrO<sub>2</sub>(3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (25 мас. %).

В заключении диссертации сформулированы основные выводы, полученные автором в ходе научно-исследовательской работы.

Диссертационное исследование выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Из полученных результатов следует особо отметить успешное решение задачи получения гидротермальным методом смешанных оксидных твердых растворов ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub>, обладающих отрицательными значениями КТР, проведенные на самом высоком научном уровне исследования структурно-фазовых превращений полученных систем, синтез и изучение композиционных керамик с добавкой ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, с контролируемыми значениями КТР и повышенной прочностью.

По тексту диссертационной работы можно сделать следующие замечания и предложения:

- Материалы с кубической структурой, полученные в работе являются метастабильными и при нагревании распадаются на оксиды. Нагрев до более высоких температур приводит к образованию кубической фазы того же состава, но термодинамически стабильных. В этой связи, в работе не хватает сравнения характеристик метастабильных систем с термодинамически стабильными соединениями того же состава. Такое сравнение могло бы дать интересную информацию о размерных эффектах в данных соединениях.

- В связи с метастабильностью полученных фаз стоило бы оценить характерные времена старения и деградации кубической фазы при различных температурах и давлениях. Эти данные важны для оценки возможного практического применения материалов на основе этих фаз. К сожалению, таких оценок в работе не представлено.

- Из данных, представленных на рис. 44 (с.80) видно, что изменение объема керамики ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при нагревании сопровождается сильными флуктуациями. В чем причина такого

поведения керамики и не связан ли этот эффект с экспериментальной ошибкой? Для этого образца точность определения значения КТР ( $0.01 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , см. Табл. 9) явно завышена.

- Хотя в целом работа оформлена аккуратно, имеется ряд замечаний по оформлению: на рентгеновских дифрактограммах, (рис. 18, 23, 24-29, 32, 35-37, 41, 42) нет подписи к оси ординат, на рис. 33 подпись к оси абсцисс неразборчива, в некоторых местах имеются опечатки.

Указанные замечания не являются существенными и не затрагивают принципиальных выводов и положений, выносимых на защиту.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в виде восьми статей в журналах, которые индексируются базами Scopus и Web of Science и соответствуют требованиям ВАК РФ. Кроме того, работа была представлена на российских и международных тематических конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации. Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, а также в ведущих университетах РФ.

Проведенное исследование соответствует паспорту специальности 02.00.01-неорганическая химия в пунктах 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений».

В целом диссертационная работа Петрушиной Марии Юрьевны ««Система  $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$  ( $0 \leq x \leq 2$ ): синтез, химические и структурно-фазовые превращения при воздействии температуры и давления» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции). В ходе исследований автором была решена задача получения смешанных оксидных твердых растворов методом гидротермального синтеза предшественника, получены надежные данные о структурно-фазовых превращениях системы под воздействием температуры и давления, впервые рассчитаны коэффициенты термического расширения для непрерывного ряда твердых растворов, а также получены данные о механических и дилатометрических свойствах горячепрессованной керамики на основе материалов с отрицательным тепловым расширением. Полученные данные имеют значение для развития неорганической химии и материаловедения. Таким образом данная диссертация соответствует всем требованиям ВАК,

предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв о диссертации обсужден и одобрен на семинаре лаборатории №\_4\_ ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук \_24\_августа\_2021 года

Доктор химических наук, главный научный сотрудник,  
зав. лаборатории ионики твердого тела (№ 4)  
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии  
СО РАН (ИХТТМ СО РАН),

Уваров Николай Фавстович

630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18  
Тел.: +7-383-233-2410, e- mail: uvarov@solid.nsc.ru

Подпись Н.Ф. Уварова заверяю:

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН

Доктор химических наук



Шахтшнейдер Т.П.

27.08.2021 г.