

Отзыв официального оппонента

на диссертацию 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.

Диссертационная работа Петрушиной Марии Юрьевны посвящена изучению условий синтеза и физико-химических свойств оксидов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), в том числе, при воздействии температуры и давления, что представляет интерес для создания с их использованием керамических композиционных материалов с программируемым тепловым расширением.

Интерес к данной системе обусловлен отрицательным коэффициентом термического расширения этих оксидов и ожидаемой более высокой термической стабильностью и стабильностью к воздействию давления смешанных оксидов по сравнению с крайними членами ряда, что важно для создания композитных материалов специального назначения с высокой стабильностью в экстремальных условиях эксплуатации.

Автор на основе выполненного литературного анализа соединений, характеризующихся отрицательным коэффициентом термического расширения, и существующих представлений о возможных причинах этого явления обосновал перспективность выбранной системы для получения керамических композитов и сосредоточился на выявлении условий получения твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), определению границ их стабильности при воздействии температуры и давления.

Актуальность Задача получения материалов с необходимым комплексом свойств для различных приложений является одной из главных задач материаловедения, которая часто решается путем создания композиционных материалов. Именно такой подход - путем варьирования содержания в композите материалов с различным КТР - предложен в работе для получения материалов с низким/заданным коэффициентом термического расширения, устойчивых к действию температур и давлений.

Диссертационная работа М.Ю. Петрушиной изложена на 119 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка использованной литературы из 180 наименований и трех приложений. Текст диссертации содержит 44 рисунка и 9 таблиц.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (литературный обзор) подчеркивается, что композиты являются наиболее перспективными материалами для создания материалов с заданным коэффициентом термического расширения, важной проблемой при создании которых является точность подбора исходных материалов, а также требования стабильности в условиях эксплуатации. Показаны перспективы применения материалов с отрицательным коэффициентом термического расширения в качестве компенсатора теплового расширения изделий. Рассмотрены возможные причины этого явления в различных соединениях. Обоснован выбор объектов исследования и сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе (экспериментальная часть) дано описание условий получения предшественников, твердых растворов и композитов.

В третьей главе (экспериментальная часть) описаны методы исследования оксидов и композитов.

Глава 4 посвящена описанию и обсуждению полученных в работе результатов. Показано, что выбранный метод синтеза обеспечивает получение непрерывного ряда твердых растворов с заданным соотношением катионов. Предложена схема синтеза смешанных оксидов.

Определены термические и фазовые превращения в исследуемых системах при нагревании. Выявлены температурные границы образования кубических модификаций $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) и проведена оценка коэффициентов термического расширения синтезированных твердых растворов. Установлено, что КТР кубических твердых растворов меньше КТР крайних членов ряда.

Исследовано влияние давления и последующей декомпрессии на фазовые превращения кубических твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($x=1.6$, $x=1$ и $x=0.4$). Показано, что фазовые перестройки в оксидах $x \leq 1$ являются обратимыми и происходят при больших давлениях, а в оксидах $x > 1$ переходы необратимы и происходят при меньших давлениях. Сделано заключение о привлекательности использования твердых растворов с $x < 1$.

Показано, что керамические композиты ($Zr, Y O_2 - 20\% Al_2 O_3$) - 25% $ZrW_2 O_8$, полученные методом горячего прессования при 1100 °С в течение 20 мин, характеризуются пористостью и при этом более высокой твердостью по сравнению с керамикой без $ZrW_2 O_8$, а также более низкими значениями коэффициента термического расширения в области температур до ~ 900 °С. Повышение температуры спекания до 1200 °С привело к снижению твердости композита в связи с разложением вольфрама циркония, согласно литературным данным, и появлению фазы вольфрамата алюминия.

Научная новизна. В работе впервые с использованием гидротермальной обработки исходных реагентов получен широкий ряд твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), определены коэффициенты термического расширения и границы фазовых превращений этих растворов при действии температуры или давления. Определены условия синтеза кубических модификаций твердых растворов.

Практическая ценность полученных результатов.

Полученные в работе данные представляют интерес при практическом использовании твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ в различных областях науки и техники – оптике, аэрокосмической, микроэлектронике, стоматологии, при разработке нанесенных катализаторов, топливных элементов и др.

Достоверность полученных экспериментальных данных и сделанных на их основе выводов базируется на применении комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования материалов.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на 20 отечественных и зарубежных профильных научных конференциях. По теме диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых изданиях, рекомендуемых ВАК РФ.

Вопросы и замечания. Вместе с тем, к диссертации М.Ю. Петрушиной имеется ряд вопросов и замечаний.

1. Объем литературного обзора (33 стр.) практически равен объему главы, посвященной описанию результатов диссертации (30 стр.), в то время как

оптимальным считается соотношение объемов Литературного обзора и Результатов как 30% :70%.

2. Экспериментальная часть описана в двух коротких главах 2 и 3 – Методы синтеза (2,5 страницы) и методы исследования (4 стр.), соответственно, что не оправдано. Условия получения образцов в экспериментальной части описаны не полностью. Не описано используемое для приготовления образцов оборудование и не полностью описаны условия обработок. Не описан используемый автоклав. Не описана планетарная мельница, используемая при приготовлении композитов, а также параметры механической обработки. Не описан пресс для горячего прессования и давления прессования.
3. Как влияют условия механической обработки смеси компонентов композита в планетарной мельнице, как подготовительной стадии приготовления композита, на их фазовый состав? На странице 74 диссертации сообщается только о снижении интенсивности пиков, характерных для фазы ZrW_2O_8 , после 5 мин обработки смеси. Чем это обусловлено?
4. С какой целью спекание композитной керамики ($Zr, YO_2-20\%Al_2O_3$) - 25% ZrW_2O_8 проводили в интервале температур 1273 К -1473К (стр. 50), поскольку при температурах 1067 К - 1413 К фаза ZrW_2O_8 разлагается на оксиды? Каковы закономерности изменения фазового состава и текстуры композита в зависимости от температуры спекания? В чем преимущество использования при получении композитов ($Zr, YO_2-20\%Al_2O_3$) - 25% ZrW_2O_8 в указанном температурном интервале в качестве исходного компонента ZrW_2O_8 вместо WO_3 ? Возможно ли прессование при температуре ниже 1067 К, когда фаза ZrW_2O_8 стабильна?
5. Полученные автором данные по термической стабильности твердых растворов и устойчивости их к давлению предполагают выбор и использование для получения композитов стабильных в условиях приготовления твердых растворов. Согласно рис. 27 это тригональные твердые растворы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ с $x=1.2-1.8$. Однако из работы не ясно насколько устойчивы эти растворы в условиях приложенного давления прессования. В работе приготовлен и исследован только один композит ($Zr, YO_2-20\%Al_2O_3$)-25% ZrW_2O_8 , в котором при спекании в исследованном температурном интервале 1273 К -1473К идет взаимодействие оксида алюминия и оксида вольфрама из-за термической нестабильности в этих условиях ZrW_2O_8 . Этот результат было бы полезно сравнить с данными для других композитов, полученных с использованием более стабильных растворов.
6. На основании того, что кубический твердый раствор состава $x=1$ при давлении до 10 ГПа не претерпевает перехода в орторомбическую модификацию автор в Заключение рекомендует его для использования в экстремальных условиях, хотя образец необратимо аморфизуется уже при давлении 2.2 ГПа (стр. 70), в то же время кубическая модификация в образце $x=0.4$ стабильна до давления 5.04 ГПа. Почему аморфизация не препятствует использованию согласно сделанной рекомендации?
7. Имеется ряд опечаток.
 - В выводе 4 использован знак « \leq », хотя должен быть использован знак « \ll », поскольку крайние члены ряда исключаются.
 - В заключении при обозначении температурного интервала формирования тригональной фазы твердых растворов и разложения на оксиды использован знак «К», хотя приведенные значения более соответствуют значениям, выраженным в «°С», согласно рис. 27.

- В выражении на стр. 19«термодинамически стабильной трехфазной (трехкомпонентной?) системой для ZrW_2O_8 »... возможна опечатка.

Сделанные замечания не затрагивают основных результатов и выводов работы. В целом, диссертация М.Ю. Петрушиной удовлетворяет требованиям новизны и достоверности полученных результатов. Работа выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне. Основные положения доказаны, а выводы диссертации не вызывают сомнений, работа хорошо иллюстрирована, изложена ясным языком. Реферат диссертации отражает ее содержание.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа «Система $ZrW_2-xMo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$): синтез, химические и структурно-фазовые превращения при воздействии температуры и давления», соответствует требованиям предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор Петрушина Мария Юрьевна достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Главный научный сотрудник научно-трудового коллектива «Лаборатория катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов» в составе Инжинирингового центра
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»
(630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5;
Тел. (383) 330 67 71; факс (383) 330 80 56; bic@catalysis.ru;
<http://catalysis.ru>),

Доктор химических наук по специальности 02.00.15 – катализ,

Любовь Александровна Исупова
Тел.: (383) 326 96 03
e-mail: isupova@catalysis.ru

19 августа 2021 г

«Подпись Л.А. Исуповой удостоверяю»
Ученый секретарь ИК СО РАН, к.х.н.



М.О. Казаков