

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова  
Российской академии наук  
(ИХС РАН)

199034, Санкт-Петербург  
наб. Макарова д. 2  
тел.: (812) 328-07-02  
факс: (812) 328-22-41  
E-mail: [ichsran@isc.nw.ru](mailto:ichsran@isc.nw.ru)

ИНН 7801019101  
КПП 780101001  
ОГРН 1037800041399

16.06.2017 №12205-04/215

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Ордена Трудового Красного  
Знамени Института химии силикатов им.  
И.В. Гребенщикова Российской академии наук, д.х.н.



А.Е. Лапшин

«16» июня 2017 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) на диссертационную работу Прокипа Владислава Эдвардовича «Физико-химическое исследование германатов гафния» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Прокипа Владислава Эдвардовича посвящена изучению физико-химических свойств германатов гафния, а именно, германатов состава  $\text{HfGeO}_4$  и  $\text{Hf}_2\text{GeO}_8$ . Рассматриваемые соединения обладают рядом привлекательных термомеханических и функциональных свойств, многие из которых превосходят по ряду характеристик другие типы

керамики на основе сложных оксидов. Это обуславливает **практический интерес** к данным соединениям со стороны аэрокосмической техники, ядерной энергетики, рентгенографии и т.д.

Для полного раскрытия потенциала германатов гафния и расширения сфер их практического приложения необходим строгий научный подход к изучению их свойств, как в объемном, так и тонкопленочном состоянии. Необходимо решить несколько фундаментальных задач, прежде чем эти соединения займут свое место в современном материаловедении. Эти **фундаментальные задачи** включают разработку хорошо управляемых методов синтеза твердофазных германатов; установление закономерностей «состав-структура-свойства» для данной многокомпонентной системы; получение германатов стехиометрического состава; разработку методов получения прекурсоров для нанесения тонких покрытий на подложки; исследование свойств германатов в объемном и тонкопленочном состоянии.

В настоящее время практически отсутствуют сведения о системе  $\text{HfO}_2 - \text{GeO}_2$ , что, безусловно, сужает и области их практического использования. В настоящей работе была поставлена цель – провести комплексное физико-химическое исследование германатов гафния. Для осуществления поставленной цели были сформулированы следующие задачи – разработать способы синтеза германатов гафния, как в объемном состоянии, так и в виде тонких пленок; провести комплексное физико-химическое исследование продуктов, полученных разными методами; исследовать термическую стабильность германата и установить закономерности термических превращений; исследовать функциональные свойства SiC волокон с нанесенными на них покрытиями из германатов гафния. Поставленные в работе цель и задачи находятся в русле проблем современного высокотемпературного материаловедения и затрагивают различные аспекты химии твердого тела.

Значимость поставленных задач в данной работе для решения фундаментальных проблем химии твердого тела и практических проблем современного высокотемпературного материаловедения очевидна, поэтому **актуальность** диссертационной работы Прокипа Владислава Эдвардовича **не вызывает сомнения**.

**Оценка научной новизны.** В качестве новых научных результатов, достигнутых диссертантом, можно выделить следующее:

- разработан способ синтеза германатов гафния с применением предварительной механообработки исходных оксидов. Данный метод позволяет значительно снизить температуру образования германатов по сравнению с методом прямого взаимодействия диоксидов гафния и германия (без механообработки);

- получен германат состава  $\text{Hf}_3\text{GeO}_8$  методом соосаждения. Продукт является однофазным, что подтверждено двумя независимыми методами – рентгенофазовым анализом и спектроскопией комбинационного рассеяния;

- впервые изучено термическое поведение германата  $\text{HfGeO}_4$  вплоть до температуры  $2300^\circ\text{C}$  методом фотоэмиссионного термического анализа. Определена температура разложения германата и продукты, образующиеся при разложении;

- получен массив данных по морфологии, фазовому и элементному составу покрытий  $\text{HfGeO}_4$ , нанесенных на  $\text{SiC}$  волокна, определена механическая прочность волокон на растяжение; изучено влияние интерфейсных покрытий на характер поведения на границе раздела матрица/волокно в  $\text{SiC}/\text{SiC}$  композитах.

### **Практическая значимость работы.**

Автором была проведена оптимизация методик синтеза германатов гафния, в том числе, метода соосаждения из водных растворов, позволяющего получать однофазные германаты состава  $\text{HfGeO}_4$  и  $\text{Hf}_3\text{GeO}_8$ . Результаты исследования термического поведения германата  $\text{HfGeO}_4$  дают основание предполагать, что данное соединение может быть использовано в качестве высокотемпературного конструкционного материала, в том числе, теплозащитных покрытий. Разработан способ получения стабильных пленкообразующих прекурсоров, содержащих гидратированные формы оксидов гафния и германия. Это позволяет наносить покрытия, в том числе многослойные, на подложки сложной геометрической формы, такие как непрерывные  $\text{SiC}$  микроволокна, в целях дальнейшего армирования ими высокотемпературных керамоматричных композитов.

**Достоверность полученных результатов** обусловлена не только использованием комплекса современных высокочувствительных независимых методов, но и внутренней согласованностью, повторяемостью результатов проведенных экспериментов.

Результаты работы прошли хорошую апробацию и были представлены на российских и международных конференциях различных уровней. По теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 4 статьи в отечественных и зарубежных журналах, включенных в базу данных Web of Science, Scopus и РИНЦ, опубликован патент РФ.

### **Общая характеристика работы.**

Диссертационная работа Прокипа Владислава Эдвардовича хорошо структурирована и состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Каждая глава завершается подведением промежуточных итогов и формулировкой выводов, что облегчает восприятие изложенного материала. Полный объем диссертации составляет 130 страниц, содержит 70 рисунков, 2 таблицы и список литературы, включающий 165 наименований. Структура диссертации соответствует требованиям, установленным ВАК России.

Во Введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, приведены общие сведения по диссертационной работе.

В первой главе диссертации, представляющей собой литературный обзор, приведены краткие сведения по кислородсодержащим соединениям металлов IV группы, их свойствам и применению. Рассмотрены основные методы и подходы по получению германатов металлов, в том числе гафния. Представлена сводная информация по их структуре и свойствам, имеющаяся в литературных источниках. Автором достаточно наглядно описана уникальность гафнийсодержащих соединений, их универсальность как перспективных материалов для различных отраслей науки и техники и, в то же время, отмечена малочисленность данных по их свойствам, отсутствие сведений о получении тонких пленок на их основе. На основе обзора литературы обоснована актуальность работы, ее цель и задачи. Весь литературный обзор изложен логично, последовательно и иллюстрирует важность изучаемых объектов с фундаментальной и прикладной точки зрения.

Во второй главе автором приводится описание используемых при выполнении данной работы реагентов и материалов, а также аналитических методов, привлеченных для изучения и аттестации образцов. Именно в данной главе приведены экспериментальные практически значимые методики, которые были разработаны автором и вынесены на защиту. Это, во-первых, основные закономерности и параметры синтеза порошков германатов гафния, среди которых, в частности, выделяется метод прямого взаимодействия предварительно механообработанных оксидов, примененный к данной системе впервые. Во-вторых, это методика нанесения многослойных покрытий из  $\text{HfGeO}_4$  на  $\text{SiC}$  волокно с помощью золь-гель метода, обеспечивающая нанесение качественных равномерных покрытий, и, аттестация данных покрытий на предмет их влияния как на механические свойства волокон, а также композитов, армированных ими.

В третьей главе обсуждаются результаты комплексного исследования закономерностей синтеза соединений  $\text{HfGeO}_4$  и  $\text{Hf}_3\text{GeO}_8$  в виде порошков, основанного на методе прямого взаимодействия диоксидов гафния и германия. В этой же главе рассматриваются особенности взаимодействия диоксидов германия и гафния, прошедших предварительную механохимическую обработку. Отдельный раздел посвящен синтезу  $\text{HfGeO}_4$  и  $\text{Hf}_3\text{GeO}_8$  методом соосаждения. Совокупность различных современных методов, включая СЭМ и ПЭМ высокого разрешения, качественный и количественный РФА, ЭДС, КР-спектроскопию, позволила провести всестороннее исследование и аттестацию продуктов с точки зрения морфологии, элементного и фазового состава, их стехиометрии. На основе полученных экспериментальных данных предложен механизм образования германатов гафния при использовании прямого взаимодействия исходных диоксидов, обсуждается механизм влияния механохимической обработки на взаимодействие диоксидов гафния и германия.

Экспериментальные результаты по изучению термических и люминесцентных свойства германата состава  $\text{HfGeO}_4$  приведены в четвертой главе. Показано, что германат гафния претерпевает одностадийное термическое разложение при температуре  $1840^\circ\text{C}$  с образованием твердого диоксида гафния и газообразного диоксида германия. На основе данных РФА, химического анализа и данных электронной сканирующей микроскопии предложена схема разложения этого германата. В четвертой главе также приводятся данные по зависимости характера рентгенолюминесценции и фотолюминесценции германатов гафния от метода синтеза.

Пятая глава посвящена исследованию влияния интерфейсных покрытий из германатов гафния на различные свойства модифицированных SiC волокон и на характер взаимодействия волокно/матрица в модельных SiC/SiC композитах. Установлены основные закономерности формирования покрытий на волокнах, исследована их морфология и фазовый и элементный состав, изучены механические свойства модифицированных волокон. Показано, что введение в композит разработанных интерфейсных покрытий приводит к существенному снижению прочности связи между его компонентами и изменению характера разрушения материала. Достоверность результатов, полученных с использованием точного и аттестованного оборудования (твердомер, механический комплекс Instron для прецизионного измерения прочности монофиламентов, сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения) вкуче с соответствующим программным обеспечением, не вызывает сомнения.

Представленный автором материал диссертационного исследования достаточен по объему, ясно и четко изложен, хорошо и полно проиллюстрирован. В целом, результаты, полученные автором, являются новыми научными знаниями, относящимися к таким областям химии твердого тела, как разработка и создание методов синтеза твердофазных материалов, установление закономерностей «состав-структура-свойство» для твердофазных соединений и материалов, изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава на химические и химико-физические свойства твердофазных соединений и материалов.

#### **Рекомендации по использованию результатов работы.**

Представленные результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в отраслевых, высших учебных учреждениях, научно-исследовательских центрах и на предприятиях, деятельность которых связана с вопросами получения сложных оксидов, оксидных покрытий и керамических композитов: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (г. Санкт-Петербург), Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), Центральный научно-исследовательский институт материалов (г. Санкт-Петербург), Институт

катализа СО РАН (г. Новосибирск), Институт теоретической и прикладной механики СО РАН (г. Новосибирск), Институт физической химии и электрохимии РАН (г. Москва), ФГУП «Центр Келдыша» (г. Москва), Институт химии силикатов РАН (г. Санкт-Петербург), АО «ОНПП Технология» (г. Обнинск), Институт физики твердого тела РАН (г. Черноголовка) и других научно-исследовательских учреждениях.

Вместе с тем, в процессе ознакомления с диссертационной работой возникли **следующие замечания:**

1. Почему в качестве исходных реагентов при механохимической активации использовали оксиды  $\text{HfO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ ? Может быть, целесообразно было бы использовать соли, так как их твердость значительно меньше твердости оксидов. Это позволило бы повысить химическую активность реагирующих веществ.
2. В работе не зафиксировано образование твердых растворов в системе  $\text{GeO}_2\text{-HfO}_2$ , хотя в аналогичной системе  $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$  они обнаружены. Какова химическая природа такого различия?
2. Как менялся химический состав механоактивируемой смеси в интервале от 5 до 60 мин. Можно ли было зафиксировать начало взаимодействия оксидов на стадии механоактивации?
3. Почему полученный ксерогель в системе  $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$  сразу же термообработывали при  $1000^\circ\text{C}$ ? Интересно было бы проследить кинетику взаимодействия гидратных форм оксидов гафния и германия в интервале температур  $300\text{--}1000^\circ\text{C}$  по данным термического и рентгенофазового анализа.
4. Нет расшифровки индекса 'f' в написании миникомпозита  $\text{SiC/SiC}_f$ .
5. Диссертант на стр. 59 говорит о «наследовании» агрегатами германата гафния морфологических особенностей прекурсора диоксида гафния. Наверное, лучше говорить не о наследовании, а о «памяти формы».
6. На некоторых рентгенограммах не обозначены рефлексы, каким соединениям они принадлежат (рис. 41, рис. 42).
7. Скорость нагрева  $1800^\circ/\text{ч}$  не отражает кинетику нагрева (с. 71).
8. Исходя из рис. 30-33, стр. 68-70, не совсем понятно, частицы какой фазы окружают другую:  $\text{HfO}_2$  окружен частицами  $\text{GeO}_2$ , или наоборот?

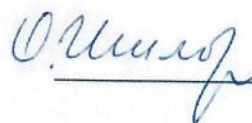
Указанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертационной работы Прокипа В.Э. и не снижают общего положительного впечатления от знакомства с материалом диссертации.

В заключение отметим, что диссертация является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором самостоятельно на достаточно высоком уровне. Полученные результаты достоверны, выводы и заключение обоснованы. Работа базируется на достаточном числе экспериментальных данных, четко систематизирована и хорошо оформлена. По каждой главе сделаны выводы. Автореферат и публикации правильно и полностью отражают основное содержание диссертации. Результаты работы опубликованы в рецензируемых российских и международных научных журналах, количество публикаций соответствует требованиям, установленным ВАК.

Диссертационная работа Прокипа Владислава Эдвардовича полностью соответствует требованиям пп. 9-14 (раздел II) «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Доклад по материалам диссертации заслушан и обсужден на заседании постоянно действующего научного семинара ИХС РАН «Неорганическая химия золь-гель процессов (основы химической технологии)» 14 июня 2017 г., протокол № 3.

Заведующая лабораторией  
Неорганического синтеза ИХС РАН  
доктор химических наук, профессор

  
Шилова О.А.

Старший научный сотрудник ИХС РАН  
кандидат химических наук

  
Хомова Т.В.

Подпись Шиловой О.А., Хомовой Т.В.  
удостоверено



  
О.В. Круткова