

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. Директора
Федерального государственного
учреждения науки
Института элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук,
член-корр. РАН _____ А.А. Трифонов
«18» декабря 2023 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Жуковой Светланы Викторовны на тему:
**«Керамообразующие пропитывающие олигоорганосилазаны для
нитридокремниевой и карбонитридокремниевой керамики: синтез,
физико-химические исследования и разработка основ технологии»**,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений
(химические науки)

Актуальность темы диссертационного исследования

В современных отраслях промышленности, и, прежде всего, ракетной, космической и авиационной, возникла необходимость разработки новых керамических материалов, матриц, волокон и т.п., значительно превосходящих традиционные материалы по эксплуатационным характеристикам. Керамоматричные композиционные материалы (ККМ) должны обеспечивать надежность изделий, сохранять работоспособность при высоких температурах и механических нагрузках, выдерживать многократные высокие перепады температур и аэродинамические нагрузки. Важным достоинством ККМ является в разы более низкая плотность при сохранении требуемых параметров эксплуатации в сравнении с металлами и сплавами.

Керамические материалы на основе нитрида кремния (Si_3N_4) и карбонитрида кремния (SiC_xN_y) обладают уникальным сочетанием физико-механических и теплофизических характеристик. Имея близкие механические свойства и окислительную стойкость с карбидокремниевыми материалами, керамика на основе нитрида- и карбонитрида кремния способна гораздо лучше выдерживать термоциклические нагрузки и термоудары.

Композиты с матрицей на основе нитрида- и карбонитрида кремния являются перспективными для изготовления механопрочных изделий, подвергающихся циклическим нагрузкам в агрессивных химических средах при резких перепадах от температуры окружающей до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ и выше.

В качестве перспективных прекурсоров для получения нитридо- и карбонитридокремниевых волокон и керамических матриц могут рассматриваться бескислородные силазаны. Их использование в пропитывающих составах при создании ККМ позволяет применять PIP-технология (Polymer Infiltration and Pyrolysis), как более эффективную в сравнении с широко известной технологией химического газофазного осаждения (CVD, CVI). PIP-технология характеризуется высокой производительностью и возможностью создания как массивной керамики, так и ККМ, получаемого постадийной пропиткой армирующего каркаса, из керамических или углеродных волокон, олигомерными растворами силазанов с последующими стадиями удаления растворителя, полимеризации и пиролиза. Изготовленная таким образом керамика обладает наноразмерной кристаллической структурой.

Благодаря получению новых олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов, содержащих в своей структуре фрагменты Si-N-B и C-Si-N-B, а также олигометаллоорганосилазанов, содержащих фрагменты C-Si-N-M (где $M=\text{Zr, Hf, Ta, Ti}$) стало возможным создание высокопрочной керамики с высокой окислительной стойкостью и термической стабильностью. Состав и строение прекурсоров определяют их физическо-химические свойства и

позволяют получать керамику, керамические волокна, а также керамокомпозиты с требуемыми физико-механическими характеристиками.

Таким образом, проведение исследований в области синтеза новых прекурсоров на основе олиго(органосилазанов), олигоборо(органосилазанов) и олигометаллоорганосилазанов для создания керамики, волокон и ККМ с высокими параметрами является актуальной задачей.

Основное содержание диссертации

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 172 страницах, включает 71 схему, 77 рисунков, 27 таблиц и список цитируемой литературы из 168 наименований.

Введение содержит обоснование актуальности выбранной темы исследования, цель и задачи работы, ее научную новизну и практическую значимость, а также положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор содержит анализ публикаций по теме диссертационного исследования: существующие методы синтеза, свойства и особенности молекулярной структуры поли(олиго)силазанов – прекурсоров нитридо- и карбонитридокремниевой керамики. Проведен анализ литературных данных по способам синтеза и особенностям молекулярной структуры поли(олиго)боросилазанов и поли(олиго)металлосилазанов для получения высокопрочной боронитридокремниевой, борокарбонитридокремниевой и металлокарбонитридокремниевой керамики, керамических матриц современных керамоматричных керамокомпозитов и волокон на их основе с высокой окислительной стойкостью и термической стабильностью. Обобщены результаты по проведенному обзору литературы.

Глава 2. Экспериментальная часть посвящена описанию экспериментальных подходов и методов, которые применялись в работе.

В третьей главе Результаты экспериментов и обсуждение автор приводит результаты, полученные в ходе проведения исследований и их обсуждение.

Синтезированы и исследованы физико-химическими методами олигосилазаны и олигоорганосилазаны, установлены структуры и реакционные группы для их использования при получении олигоорганосилоэlementосилазанов – прекурсоров новых керамоматричных композиционных материалов.

Разработан высокоэффективный способ получения олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов, позволяющий синтезировать данные олигомеры с контролируемой структурой и волокнообразующими свойствами.

Изучено взаимодействие олигоорганосилазанов с диметиламидными комплексами металлов ($M=Zr, Hf, Ta$) и тетрабутоксититаном, что позволило получить олигометаллоорганосилазаны со встроенными в полимерную структуру переходными металлами.

Исследованы процессы термотрансформации полученных на основе диметиламидов металлов олигометаллоорганосилазанов в $SiMCN$ - и $SiMC$ -керамику. Установлено, что выход неорганического остатка после пиролиза в инертной среде до $850\text{ }^{\circ}C$ увеличивается прямо пропорционально росту количества вводимого металла и при массовом соотношении $Si/M \sim 2$ выход керамики достигает максимума. Для олиготитанорганосилазанов наибольшим выходом керамики и термической стабильностью обладают образцы с массовым соотношением Si/Ti в интервале $9 \div 12$.

Исследованы процессы термотрансформации керамики на основе олигобороорганосилазанов при нагреве до $1500\text{ }^{\circ}C$ и $1700\text{ }^{\circ}C$. При $1500\text{ }^{\circ}C$ получена стабильная $SiBCN$ керамика с высоким выходом, характеризующаяся в основном аморфной структурой $SiBN$ -фазы с вкраплениями до 20 об.% нанокристаллов кубического $-SiC$ с размерами частиц 4 нм. При повышении температуры до $1700\text{ }^{\circ}C$ аморфная $SiBN$ -фаза сохраняется, но происходит укрупнение фазы $\beta-SiC$ фазы до $10 \div 15$ нм.

На основе оптимальных составов пропитывающих растворов олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов в установленных режимах изготовлены экспериментальные образцы УККМ, которые обладают более высокими физико-механическими свойствами и стойкостью к термоциклированию, по сравнению с образцами УККМ с матрицей SiC, и после проведения 20 термоциклов при температурах 20÷1050 °С на воздухе не изменяют величин предела прочности.

Образцы УККМ с керамической матрицей, созданной на основе композиций поликарбосилана с Zr-ОМГС, а также с Ti-ОМГС сохраняют механическую прочность после выдержки до 1300 °С на воздухе в течение 10 часов.

На основе синтезированных олигобороорганосилазанов и олиготитанорганосилазанов отработаны процессы получения полимерных волокон, керамизацией которых изготовлены SiBCN- и SiTiCN-волокна средним диаметром 14÷20 мкм с прочностью на разрыв до 1,5 ГПа. После проведения серии испытаний процесс получения SiTiCN волокон внедрен в АО «Композит» (г. Королев).

В **заключении** приведены основные результаты и сформулированы выводы.

Научная новизна результатов исследования

1. Синтезированы новые олигоборосилазаны и олигоорганоборосилазаны со сшитыми макромолекулами.

2. Изучены процессы получения олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов, установлены функциональные группы, участвующие в процессе их образования, предложены схемы механизмов реакций.

3. Изучена химическая структура синтезированных олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов.

4. Исследованы процессы пиролитического разложения олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и превращения их в SiN-, SiCN-, SiBN-, SiBCN- керамику, а также процессы пиролитического разложения олигометаллоорганосилазанов (где M=Zr, Hf, Ta, Ti) в SiMCN и SiMC-керамику.

5. На основе пиролиза олигометилгидридборосилазана получена аморфная SiBN-керамика, содержащая нанокристаллы SiC размером 4÷15 нм, сохраняющая свою аморфную структуру до 1700 °С.

6. На основе синтезированных олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов получены ККМ с керамической матрицей с высокими физико-механическими свойствами.

7. Разработан процесс получения полимерных волокон на основе волокнообразующих олигобороорганосилазанов и олиготитаноорганосилазанов.

Практическая значимость полученных результатов

1. Разработан высокоэффективный способ получения олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов, позволяющий использовать доступные исходные материалы и существенно упростить технологии создания керамических матриц в ККМ. Способ запатентован (патент RU 2546664 от 10.04.2015).

2. Изучен процесс и установлены оптимальные параметры взаимодействия амминборана с олигосилазаном и олигоорганосилазаном, позволяющие синтезировать олигоборосилазаны и олигобороорганосилазаны с контролируемой структурой.

3. Изучен процесс взаимодействия олигоорганосилазанов с диметиламидными соединениями металлов (M=Zr, Hf, Ta) и тетрабутоксититаном, позволяющий получать олигометаллоорганосилазаны, содержащие атомы тугоплавких металлов в структуре олигомеров.

4. На основе высокотемпературного пиролиза олигобороорганосилазана создана термически стабильная до 1700 °С SiBCN-керамика, содержащая аморфную SiBN-фазу и нанокристаллы SiC размерами 4÷15 нм.

5. Разработанные оптимальные технологические параметры для получения растворов прекурсоров на основе олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов позволили снизить количество циклов пропитка-полимеризация-пиролиз при формировании матриц ККМ по PIP-технологии, при максимальном заполнении пор в керамическом каркасе.

6. На основе пропитывающих растворов олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов изготовлены экспериментальные образцы УККМ, состоящие из углеродного армирующего наполнителя и связующей керамической SiCN-, SiBCN и SiMCN-матрицы, обладающие существенно более высокими механическими параметрами и стойкостью к термоциклированию в отличие от УККМ с SiC-матрицей.

7. С применением в качестве прекурсора олигобороорганосилазана и олиготитаноорганосилазана изготовлено полимерное волокно, на основе которого получены керамические SiBCN и SiTiCN волокна.

Таким образом, результаты данной работы позволяют решить важные научно-практические задачи - создание новых прекурсоров на основе олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для получения керамических волокон с уникальными свойствами, а также монолитной керамики и керамических матриц ККМ нового состава.

Новизна и практическая значимость работы подтверждены двумя патентами РФ 2546664 (2015), 2603330 (2016).

Достоверность и научная обоснованность результатов исследований

Достоверность полученных данных и обоснованность положений и выводов диссертации подтверждается экспериментальными результатами, полученными с помощью современных физико-химических методов (спектроскопия ЯМР, ИК-спектроскопия, гель-проникающая хроматография, элементный анализ, дифференциальный термический анализ и термогравиметрия, сканирующая электронная микроскопия, оптическая

микроскопия, рентгеновский элементный микроанализ, рентгенофазовый анализ).

Личный вклад диссертанта

Автор лично участвовал в разработке способов получения и синтезе керамообразующих олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов; в изучении их структуры и свойств; в исследовании взаимодействий амминборана с олигосилазанами и олигоорганосилазанами, позволяющими получать керамообразующие и волокнообразующие олигобороорганосилазаны; в исследовании взаимодействий диметиламидных соединений металлов ($M=Zr, Hf, Ta$) и тетрабутоксититана с олигоорганосилазанами, позволяющими получать керамообразующие содержащие тугоплавкие металлы олигометаллоорганосилазаны с заданными свойствами; в изучении процессов пиролитического разложения всех полученных олигосилазанов; в исследовании структуры и термической устойчивости керамики в интервале температур $850\div 1700$ °С, полученной в результате высокотемпературного пиролиза олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов; в подборе оптимальных реологических параметров составов растворов на основе олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для максимального заполнения открытой пористости композитов при минимальном количестве циклов пропитка-полимеризация-пиролиз при получении ККМ; в разработке способа получения многофункциональных ККМ с керамической матрицей из карбонитрида кремния; в получении полимерных и керамических волокон на основе олигобороорганосилазанов и олиготитаноорганосилазанов; в написании публикаций по теме диссертации; в формулировке выводов; в выступлениях на Международных и Всероссийских конференциях и симпозиумах.

Апробация результатов исследования и публикации

По результатам исследований опубликовано 30 научных трудов: 4 статьи в российских и зарубежных журналах (3 в изданиях, входящих в перечень, рекомендуемых ВАК), 2 патента РФ и 24 тезиса докладов.

Замечания по диссертационной работе

- Как структура и молекулярно-массовые характеристики исходных олигомерных прекурсоров влияют на свойства целевых продуктов?
- На сколько предложенные синтетические подходы к получению нитридокремниевой и карбонитридокремниевой керамики превосходят ранее разработанные?
- На сколько предложенные синтетические подходы соответствуют современным требованиям экологичности и безопасности?

Отмеченные замечания носят частный характер и не снижают общей ценности и значимости диссертационной работы.

Автореферат в целом соответствует содержанию диссертации.

Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им Д.И. Менделеева, РТУ МИРЭА, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Казанском (Приволжском) федеральном университете, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, АО «ВНИИНМ», ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина и др.

Таким образом, диссертационная работа Жуковой С.В. на тему «Керамообразующие пропитывающие олигоорганосилазаны для нитридокремниевой и карбонитридокремниевой керамики: синтез, физико-химические исследования и разработка основ технологии» полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и паспорту заявленной специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений. Автор диссертационной работы

Жукова Светлана Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Отзыв на диссертационную работу С.В. Жуковой заслушан и утвержден на расширенном коллоквиуме Лаборатории кремнийорганических соединений № 304 ИНЭОС РАН (протокол № 1 от 6.12.2023 г.).

Заведующий Лабораторией кремнийорганических соединений № 304
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук,
кандидат химических наук по специальности 1.4.7 (Высокомолекулярные
соединения)
Анисимов Антон Александрович

119991, г. Москва, ул. Вавилова 28
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Телефон +7(499)135-61-07
Электронная почта: anisimov@ineos.ac.ru

Подпись к.х.н. А.А. Анисимова заверяю.
Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
к.х.н.



Е.Н. Гулакова