

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 74.1.001.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ АО «ГНИИХТЭОС», ГК «Ростехнологии», ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело N ____
решение диссертационного совета от 7 февраля 2024г пр. N 2

О присуждении Жуковой Светлане Викторовне, гражданину РФ ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Керамообразующие пропитывающие олигоорганосилазаны для нитридокремниевой и карбонитридокремниевой керамики: синтез, физико-химические исследования и разработка основ технологии» по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений принята к защите 19 октября 2023г пр. № 1 советом 74.1.001.01, созданным на базе Акционерного общества «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» ГК «Ростехнологии» (АО «ГНИИХТЭОС»), 105118, Россия, г. Москва, Шоссе Энтузиастов 38, созданного в соответствии с приказом Министерства образования и науки РФ №105 н/к от 11.04.2012г.

Соискатель Жукова Светлана Викторовна 8 января 1984 года рождения . В 2009 году окончила Московскую академию тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, кафедру Химии и технологии им. К.А. Андрианова по направлению «Химическая технология и биотехнология».

В 2020 г окончила заочную аспирантуру при ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС». В ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» ГК «Ростехнологии» работает начальником лаборатории «Азотсодержащих кремнийорганических соединений, полисилазанов» по настоящее время.

Диссертация выполнена в лаборатории «Азотсодержащих

кремнийорганических соединений, полисилазанов» Акционерного общества «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» ГК «Ростехнологии» .

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, академик РАН, Первый заместитель генерального директора – Научный руководитель Акционерного общества «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» ГК «Ростехнологии» Стороженко Павел Аркадьевич.

Официальные оппоненты:

Асаченко Андрей Федорович доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, лаборатория органического синтеза, заведующий лабораторией и Голуб Наталия Александровна, кандидат химических наук, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет, кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова, доцент кафедры дали положительные отзывы на диссертацию. Ведущая организация Институт элементоорганических соединений, г. Москва в своем положительном отзыве , подписанном кандидатом химических наук по специальности 1.4.7. (Высокомолекулярные соединения), заведующим Лабораторией кремнийорганических соединений Анисимовым Антоном Александровичем указала, что 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.

Соискатель имеет 30 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 30 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы.

В этих публикациях основное содержание работы отражено в полном объеме, поскольку в них описан синтез керамообразующих прекурсоров на основе олигосилазанов, олигоорганосилазанов олигоэлементосилазанов и олигоэлементоорганосилазанов. Детально исследована структура синтезированных керамообразующих соединений, а также изучен элементный и фазовый состав и физико-механических свойств керамики SiCN, SiBCN, SiMCN (где M=Zr, Hf или Ta) и SiTiCNO, полученной после пиролиза перечисленных выше керамообразующих прекурсоров, а также прочных и термостойких керамических SiCN волокон, изготовленных на основе разработанных новых олигомеров. Весь список научных публикаций, приведенных в диссертационной работе, соответствует ее теме, материалу и выводам. В диссертационной работе отсутствуют какие-либо недостоверные сведения об опубликованных научных работах, дано более подробное описание экспериментального и исследовательского оборудования, разработки режимов синтезов, а также проведен более подробный анализ экспериментальных результатов.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Объединенный институт высоких температур

1. В автореферате просто указывается, что глава 2 посвящена описанию экспериментальных подходов и методов, которые применялись в работе.

Можно было бы привести основные условия синтеза и методы исследования материалов, с какой целью использовался данный метод.

2. В автореферате сказано, что «термическая трансформация олигомеров в аргоне до 850°C, по данным ТГА, происходит с потерей массы...».

Трансформация предполагает преобразование формы, но содержание ее сохраняется, а процесс потери массы порядка 50% обычно ассоциируется с деструкцией, разложением. Это разные процессы. Что автор подразумевает под трансформацией? По данным ТГА... По данным РФА. Нет расшифровки ТГА и РФА. Если был описан раздел 2, этого делать не пришлось бы.

3. При высокотемпературном пиролизе до 1600°C в керамике ОМГС карбонитрида кремния протекают процессы кристаллизации с образованием нанокристаллов карбида кремния. Каким образом установлено образование нанокристаллов?

4. На спектрах ПМР и ЯМР не подписана ось X.

5. Изучение процессов термодеструкции В-ОПГС, В-ОМГС до 850°C в аргоне методом ТГА показало, что образование N-B-N межмолекулярных сшивок в структуре ОПГС и ОМГС приводит к снижению процессов деструкции их макромолекул до 900°C.

Изучали процесс до 850°C, а вывод - до 900°C.

6. ...показали высокие физико-механические свойства (σ_p до 1,5 ГПа).

Отсутствует описание данного параметра. Все должно было быть в разделе 2.

Отзыв ИСПИМ РАН - полностью положительный.

Отзыв Института ядерных исследований РАН (ФГБУН ИЯИ РАН)

1. Следует изменить термины и аббревиатуру на иностранном языке на русские аналоги (например: «Polymer Infiltration and Pyrolysis (PIP)» есть «Пропитка полимером и пиролиз (или обжиг без доступа кислорода)»).

2. на стр.10 в строке 1 желательно дать объяснение почему использовался именно дейтеробензол в качестве растворителя.

3. На рис.4 на стр.12 дважды показан один и тот же фрагмент спектра области сигналов групп SiH/SiH₂: В-ОМГС (б).

4. На рис. 13 следовало бы представить последовательные фрагменты спектра по мере возрастания массовой доли гафния в ОМГС, то есть переставить фрагменты следующим образом «мас. Si/Hf~6(б); Hf-ОМГС, мас. Si/Hf~4 (в); Hf-ОМГС, мас. Si/Hf~4 (в); Hf-ОМГС, мас. Si/Hf~2 (г)» («г» заменить на «б»), «б» заменить на «в», «в» заменить на «г»).

5. На рисунках спектров ЯМР и рентгеновской дифракции желательно увеличить значения шкал химсдвигов и подписи к сигналам.

Отзыв АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им.А.Г. Ромашина.

1. В автореферате (стр. 3) отмечено, что композиты на основе нитрида- и карбонитрида кремния могут подвергаться циклическим нагрузкам, включающим температуры до 1400°C и выше. Проводили ли испытания полученных в работе ККМ при таких температурах?
2. Используемая аббревиатура ККМ в автореферате расшифрована как «керамоматричные композиционные материалы» (стр.3). В п.6 научной новизны полученных результатов употреблено словосочетание «ККМ с керамической матрицей», что можно отнести к тавтологии, или же в предложении упущено уточнение о соединениях, лежащих в основе керамической матрицы.
3. Чем обусловлен выбор условий синтеза В-ОМГС (температура и время), какой принцип выбора этих условий?
4. В чем заключается уникальность свойств полученных волокон (стр.6), можно ли дать сравнительную характеристику с аналогами или прототипами?
5. В п.5 выводов написано «укрупнение фазы β -SiC до 10÷15 нм». Почему нет упоминания о наличии фазы 2H-SiC, указанной на стр. 18 автореферата?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что их область научных исследований близка к теме диссертационной работы, они известны своими достижениями и широким спектром научных трудов по данной тематике, имеют многочисленные публикации в высокорейтинговых журналах.

Наиболее значительные работы:

1. Рыжова, О.Г. Предкерамические мономеры для получения нитрида и карбонитрида кремния методами химического осаждения из газовой фазы / О.Г. Рыжова, А.А. Григорьев, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, С.В. Жукова, Т.И. Шулятьева, И.А. Тимофеев, Е.А. Богачев // Вестник МИТХТ. – 2012. – Т. 7, № 2. – С. 51-57.
2. Рыжова, О.Г. Предкерамические олигоборсилазаны для получения борнитридокремниевой нанокерамики / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, С.В. Жукова, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев // Наноматериалы и нанотехнологии. – № 2. – 2012. – С. 37-46.
3. Timofeev, I.A. SiCN-nanowhiskers self-reinforcing CMC quasi-3D structure forming by PIP / I.A. Timofeev, P.A. Timofeev, K.V. Mikhailovski, O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova // HTCMC 8. – Ceram. Trans. – 2014. – V. 248. – P. 203-208. DOI: 10.1002/9781118932995.ch21
4. Жукова, С.В. Получение и свойства предкерамических олигоборсилазанов / С.В. Жукова, П.А. Стороженко, О.Г. Рыжова, А.И. Драчев, М.Г. Кузнецова, П.А. Тимофеев // Неорган. материалы. – 2021. – Т. 57, № 12. – С. 1365-1372. DOI: 10.31857/S0002337X21120150.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые керамообразующие олигоборосилазаны, олигобороорганосилазаны и олигометаллоорганосилазаны, пиролизом которых получены высокопрочные и устойчивые к высоким температурам керамика и керамокомпозиты; на основе олигобороорганосилазана и олиготитаноорганосилазана разработан способ получения керамических SiBCN и SiTiCN волокон; 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).

предложен, в отличие от широко применяемой CVD-технологии, новый подход к проблеме изготовления керамокомпозита - формирование керамической матрицы керамокомпозита с помощью технологии последовательных циклов пропитки готового каркаса наполнителя раствором олигомерного керамопрекурсора, удаления растворителя и пиролиза керамопрекурсора; предложен способ получения высокопрочной и термически стабильной до 1700 °С аморфной керамики SiBCN на основе пиролиза олигометилгидридборосилазанов.

доказана перспективность использования полученных в диссертационной работе новых керамических волокон и керамических композиционных материалов на практике для разработки конструкций, имеющих минимальный удельный вес, устойчивость к высоким и многократным температурным и физико-механическим нагрузкам.

введено новое понятие о высокопрочном аморфном керамическом волокне, сохраняющем аморфную структуру при высоких температурах.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны механизмы взаимодействия аминоборана с олигометилгидридсилазаном и олигопергидросилазаном; доказаны механизмы взаимодействия диметиламидов металлов с олигометилгидридсилазаном; доказаны механизмы взаимодействия тетрабутоксититана с олигометилгидридсилазаном; на основе этих данных была получена новая керамика с высокими физико-механическими свойствами.

использованы новые подходы и методики синтеза исходных олигоборосилазанов и олигоорганоборосилазанов со сшитыми макромолекулами, а также керамообразующих олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов.

изложены методики синтеза керамообразующих олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов; изложены оптимальные технологические параметры для получения растворов прекурсоров на основе олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для оптимизации технологического процесса формирования матриц ККМ по PIP-технологии, при максимальном заполнении пор в керамическом каркасе.

раскрыты основные проблемы и недостатки в использовании применяемых в настоящее время на практике керамик, а также керамокомпозитов, изготовленных по CVD-технологии и по PIP-технологии из олигосилазанов, раскрыты перспективы использования новых полученных в диссертационной работе керамокомпозитов.

изучены процессы взаимодействия аминборана с олигосилазаном и олигоорганосилазаном, позволяющие синтезировать олигоборосилазаны и олигобороорганосилазаны с контролируемой структурой; изучен процесс взаимодействия олигоорганосилазанов с диметиламидными соединениями металлов ($M=Zr, Hf, Ta$) и тетрабутоксититаном, позволяющий получать олигометаллоорганосилазаны, содержащие атомы тугоплавких металлов в структуре олигомеров.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана и внедрена технология получения углеродного керамокомпозита с керамической матрицей, изготовленной на основе олигоорганосилазана (степень внедрения 100%); разработана технология получения керамического волокна на основе олигобороорганосилазана и олиготитаноорганосилазана (степень внедрения 50%); разработаны технологии получения новых предкерамических прекурсоров из

олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов (степень внедрения 60%).

Определены высокие перспективы практического внедрения полученных в диссертационной работе олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для получения бескислородной высокопрочной керамики и керамических волокон: SiN, SiCN, SiBCN.

Создана система практических рекомендаций для оптимизации технологического процесса изготовления композиционных материалов с керамическими матрицами.

представлены рекомендации по дальнейшему исследованию и внедрению аморфных керамических волокон SiBCN.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ образцы предкерамических прекурсоров получены на сертифицированном оборудовании; воспроизводимость и достоверность результатов исследования подтверждена их многократным повторением и использованием для изготовления различных керамических материалов.

теория построена на основе современных методов исследования структуры и свойств материалов: ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции, элементного анализа, электронной микроскопии.

идея базируется на анализе литературных данных и обобщении передового опыта по синтезу поли(олиго)силазанов и получению из них методом пиролитического разложения керамики с высокими эксплуатационными свойствами.

использованы данные других работ по получению Si₃N₄, SiCN, SiMCN и SiBCN керамики методом пиролитического разложения поли(олиго)силазанов, поли(олиго)металлосилазанов и

поли(олиго)боросилазанов; на основе разработанных в диссертационной работе новых подходов и методик была решена основная проблема, связанная с низкой селективностью синтеза полимерных прекурсоров и этим усложняющая задачу получения макромолекул необходимой химической структуры; согласно литературным данным, синтезированная в диссертационной работе SiBCN керамика должна сохранять структуру и окислительную стойкость до 2000 °С.

установлено, что результаты диссертационной работы полностью подтверждают и оправдывают выводы и прогнозы работ других авторов об основных направлениях развития синтеза новых поли(олиго)силазановых керамических прекурсоров и получения керамики с требуемой структурой и фазовым составом.

использованы экспериментальные данные, полученные с помощью современных физико-химических методов (ЯМР- спектроскопия, ИК-спектроскопия, гельпроникающая хроматография, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, электронная микроскопия, рентгеновский элементный микроанализ, рентгенофазовый анализ), а также с помощью физико-механических методов измерение предела прочности на разрыв при растяжении.

Личный вклад соискателя состоит 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÷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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Автором в докладе в части «разработка основ технологии» мало уделено внимания аппаратурному оформлению и предъявляемым к нему требованиям.
2. В автореферате в п.1 практической значимости «Разработан высокоэффективный способ получения олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов...» следовало бы заменить на «Разработка и синтез олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов...», поскольку в диссертации исследуются процессы создания новых материалов взаимодействием олиго(органо)силазанов с амминбораном, а получение подразумевает создание конечных продуктов из синтезируемых материалов.

3. В разделе научной новизны полученных результатов диссертации и автореферата в п. 3 «изучена химическая структура синтезированных ...» следовало бы уточнить в чем именно состояла новизна этого изучения.

4. Автором не приведено сравнение экологической безопасности технологии получения используемых при аммонолизе дихлорсиланов и метилдихлорсиланов для синтеза гидридсодержащих олиго(органосилазанов с технологией, использующей органозамещенные хлорсиланы.

Соискатель Жукова С.В. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию.

На заседании 7 февраля 2024г диссертационный совет принял решение за новые научно обоснованные технические, технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны присудить Жуковой С.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании из 16 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 14, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Зам. председателя
диссертационного совета



Гусейнов Ширин Латифович

Ученый секретарь
диссертационного совета



Кирилина Надежда Ивановна

8. февраля 2024г

