

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель генерального
директора по науке –

Главный конструктор

ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»,

доктор технических наук

 Ш.Л. Гусейнов

«24» мая 2023 г.



Заключение

о диссертационной работе Жуковой С.В. на тему:

«Керамообразующие пропитывающие олигоорганосилазаны для нитридокремниевой и карбонитридокремниевой керамики: синтез, физико-химические исследования и разработка основ технологии», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Выписка: из протокола № 1 заседания секции Учёного совета «Элементоорганика» ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» от 24 мая 2023 г.

Присутствовали: 11 человек из 14 членов, входящих в состав секции и приглашённые специалисты института.

Слушали: сообщение соискателя Жуковой С.В. о законченной диссертационной работе на тему «Керамообразующие пропитывающие олигоорганосилазаны для нитридокремниевой и карбонитридокремниевой керамики: синтез, физико-химические исследования и разработка основ технологии», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

Апухтина Т.Л. (к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории специальных волокон и компонентов композиционных материалов):

Проводили ли Вы испытания предела прочности на изгиб волокон, содержащих атомы титана? В чём заключается новизна работы?

Щербакова Г.И. (д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории специальных волокон и компонентов композиционных материалов): Большая ли установка по синтезу олигосилазанов? Как вы улавливали абгазы?

Кожевников Б.Е. (к.т.н., начальник комплекса, главный технолог): Планируется ли в нашем институте создание установки для синтеза олигосилазанов в жидком аммиаке в промышленном объеме? Оборудование для этого достаточно сложное. Для проведения процесса в большом реакторе в жидком аммиаке не хватает мощного аммиачного компрессора. Есть ли у вас выход из этого положения?

Ширяев В.И. (д.х.н., старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории оловоорганических соединений): Как обстоят дела с сырьем? Доступны ли хлорсиланы?

Коваленко В.И. (к.ф.-м.н., инженер-технолог цеха): Какое значение ММР для волокнообразующих олигосилазанов?

На все заданные вопросы диссертант дал обстоятельные ответы.

По данной работе выступили: рецензент – кандидат физико-математических наук, заместитель начальника лаборатории спектральных методов исследования А.И. Драчёв, научный руководитель – Академик РАН, профессор, доктор химических наук, Первый заместитель генерального директора – научный руководитель АО «ГНИИХТЭОС» П.А. Стороженко.

В обсуждении приняли участие: кандидат физико-математических наук, заместитель начальника лаборатории спектральных методов исследования А.И. Драчёв, кандидат химических наук, заместитель управляющего директора по науке В.А. Шарапов, кандидат технических наук, начальник комплекса, главный технолог Б.Е. Кожевников, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории специальных волокон и компонентов композиционных материалов Г.И. Щербакова, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории специальных волокон и компонентов композиционных материалов Т.Л. Апухтина,

кандидат физико-математических наук, инженер-технолог цеха В.И. Коваленко, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории оловоорганических соединений В.И. Ширяев.

В результате обсуждения диссертационной работы и обмена мнениями установлено:

Актуальность темы

Получаемая спеканием оксидных порошков керамика, вследствие фазовых переходов в структуре оксидов при температурах более 1000 °С, а также из-за высокой полидисперсности состава, не обладает достаточно высокой прочностью и термостойкостью.

Безоксидная керамика, аналогично получаемая спеканием порошков карбидов, нитридов, силицидов более термоустойчива. Однако, она характеризуется высокой пористостью и склонностью к микрорастрескиванию под нагрузкой, приводящему к быстрому разрушению материала.

В связи с этим в современных отраслях промышленности, и, прежде всего, ракетной, космической и авиационной, возникла необходимость разработки новых керамических материалов (матриц, связующих, волокон и т.п.), значительно превосходящих традиционные материалы по эксплуатационным характеристикам.

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 существенно 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 температур от окружающей среды до 1400 °С и выше.

В качестве перспективных прекурсоров для получения нитридо- и карбонитридокремниевых волокон и керамических матриц могут рассматриваться бескислородные силазаны. Их использование в качестве пропитывающих составов 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. Полученная таким образом керамика обладает наноразмерной кристаллической структурой.

Благодаря разработке новых олигоборосилазановых и олигобороорганосилазановых соединений, содержащих в своей структуре фрагменты Si-N-B и C-Si-N-B, а также олигометаллоорганосилазанов, содержащих фрагменты C-Si-N-M (где M=Zr, Hf, Ta, Ti) стало возможным создание высокопрочной керамики с высокой окислительной стойкостью и термической стабильностью. Варьируя химический состав прекурсоров, можно в широком диапазоне изменять их физическо-химические свойства, и получать керамику, керамические волокна, а также ККМ с требуемыми физико-механическими характеристиками.

Таким образом, проведение исследования в области синтеза новых прекурсоров на основе олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для создания керамики, волокон и ККМ с высокими параметрами является актуальной задачей.

Личный вклад автора

Автор лично участвовал в разработке способов получения и синтезе керамообразующих олигомеров класса силазанов, в изучении их структуры и свойств; в исследовании взаимодействий олигосилазанов с амминбораном и металлокомплексами; в изучении процессов пиролитического разложения

полученных олигомеров, исследовании структуры и термической устойчивости керамики на их основе в интервале температур 850÷1700 °С; в подборе оптимальных реологических параметров составов растворов олигомеров при получении ККМ; в способе получения многофункциональных ККМ с керамической матрицей из карбонитрида кремния; в получении полимерных волокон и керамических на основе олигобороорганосилазанов и олиготитанорганосилазанов; в анализе экспериментальных данных, полученных в ходе проведения работы, обработке и обобщении результатов; в формулировке выводов; подготовке публикаций по теме диссертации; в выступлениях на Международных и Всероссийских конференциях.

Достоверность экспериментальных данных и обоснованность положений и выводов диссертации подтверждается 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).

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, представленных в диссертации, базируется на экспериментальном материале, тщательной литературной проработке и подтверждается результатами синтезов, проведенных в лабораторных условиях.

Научная новизна полученных результатов

1. Синтезированы новые олигоборосилазаны и олигоорганоборосилазаны с 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, обладающие высокими физико-механическими свойствами.

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

Практическая значимость работы

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 переходных 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 олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов позволили снизить количество циклов пропитка-полимеризация-пиролиз матриц ККМ по PIP-технологии, при максимальном заполнении пор в керамической матрице.

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 олиготитанорганосилазана 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, олигометаллоорганосилазанов, олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов 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.

Полнота опубликования научных результатов. Секция Учёного совета «Элементоорганика» отмечает достаточную полноту публикаций научных результатов диссертационной работы Жуковой С.В., в том числе:

Статьи:

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 // НТСМС 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

Тезисы докладов:

5. Рыжова, О.Г. Новые олигоэлементосилазановые пропитывающие составы / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.А. Григорьев // XIII Международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии-2010". – Суздаль. – 2010. – С. 384.

6. Григорьев, А.А. Защитные покрытия на основе мономеров класса силазанов и аminosиланов получаемые методом CVD / О.Г. Рыжова, А.А. Григорьев, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов // XIII Международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии-2010". – Суздаль. – 2010. – С. 285.

7. Рыжова, О.Г. Органосилазаны и их роль в создании перспективных наноструктурных композиционных и керамических материалов / О.Г. Рыжова, А.Н. Поливанов, П.А. Стороженко, С.В. Жукова, А.А. Григорьев // XI Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение". – Москва. – 2010. – С. 75.

8. Рыжова, О.Г. Новые пропитывающие олигоорганосилазаны / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.А. Григорьев, М.Г. Кузнецова // XI Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение". – Москва. – 2010. – С. 95.

9. Ryzhova, O.G. Silicon Oxycarbide Nanotubes / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, P.A. Timofeev // 1st Munich Forum on Functional Materials "Frontiers in Silicon Chemistry 2011". – Munich, Germany. – 2011. – P. 65.

10. Ryzhova, O.G. Novel Boron-modified Oligosilazanes / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, P.A. Timofeev, E.L. Gurkova // 1st Munich Forum on Functional Materials "Frontiers in Silicon Chemistry 2011". – Munich, Germany. – 2011. – P. 77.

11. Жукова, С.В. Новые бормодифицированные олигосилазаны / С.В. Жукова, О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, Э.Л. Гуркова // Симпозиум "Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементарорганических соединений, посвященный 90-летию академика М. Г. Воронкова". – Санкт-Петербург. – 2011. – С. 112.

12. Рыжова, О.Г. Многослойные нанотрубки оксикарида кремния / О.Г. Рыжова, А.И. Драчев, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, С.В. Жукова // Симпозиум "Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементарорганических соединений, посвященный 90-летию академика М. Г. Воронкова". – Санкт-Петербург. – 2011. – С. 111.

13. Рыжова, О.Г. Цирконийолигометилгидридсилазан и нанокерамика на его основе / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, А.И. Драчев, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов // Симпозиум "Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементарорганических соединений, посвященный 90-летию академика М. Г. Воронкова". – Санкт-Петербург. – 2011. – С. 110.

14. Рыжова, О.Г. Исследование термической стабильности борнитридокремниевой керамики / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, О.В. Алексеенко // Менделеевский съезд XIX. – Волгоград. – 2011. – С. 543.

15. Ryzhova, O.G. Thermal stability study of oligoboronsilazanes and boron nitride silicon-containing ceramics on their basis / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, P.A. Timofeev //

Proceedings 2011 World Congress on Engineering and Technology. – Shanghai, China. – 2011. – V. 3. – P. 285-288.

16. Рыжова, О.Г. Титанолигометилсилазаны – перспективные прекурсоры высокотермостойкой мультикерамики / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, М.Г. Кузнецова, С.В. Петухов // XII Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение". – Москва. – 2011. – С. 69.

17. Тимофеев, И.А. Особенности синтеза и свойства керамических SiBCN матриц композиционных материалов / И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, О.Г. Рыжова, С.В. Жукова // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. – Суздаль. – 2012. – С. 289.

18. Тимофеев, И.А. Комбинированная (PIP+CVI) технология получения керамических SiCN матриц конструкционных материалов / И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, О.Г. Рыжова, С.В. Жукова // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. – Суздаль. – 2012. – С. 289-290.

19. Рыжова, О.Г. Получение высокотермостойкой нитридо, карбонитридокремниевой нанокерамики на основе пропитывающих олигомеров класса органосилазанов / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, И.А. Тимофеев // Международная научно-техническая конференция "Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России". – Москва. – 2012. – С. 6.

20. Рыжова, О.Г. Многослойные нанотрубки оксикарида кремния / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, А.И. Драчев, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, Р.А. Садыков, И.А. Тимофеев // Химическая технология. – Москва. – 2012. – Т. 2. – С. 126-131.

21. Ryzhova, O.G. Oligoelementorganosilazanes – precursors for silicon nitride nanoceramics, self-reinforced by nanotubes / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.I. Drachev, I.A. Timofeev // Russian-French symposium on composite materials. – Saint Petersburg, Russia. – 2012. – P. 157.

22. Ryzhova, O.G. Oligomethylhydridezirconium silazane - precursor for

silicon nitride nanotubes / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, A.I. Drachev, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, R.A. Sadykov // 6TH European silicon days. – Lyon, France. – 2012. – P. 173.

23. Ryzhova, O.G. Structural peculiarities of oligoboronsilazanes and nanoceramics on their basis /O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, M.G. Kuznetsova, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, E.L. Gurkova // 6TH European silicon days. – Lyon, France. – 2012. – P. 172.

24. Ryzhova, O.G. New heat-resistant oligoorganoelementsilazanes with a tantalum-, hafnium fragments / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, S.V. Petukhov // 9th International Workshop on Silicon-based Polymers. – Moscow, Russia. – 2013. – P. 89.

25. Жукова, С.В. Исследование структурных особенностей предкерамических олигоорганосилазанов / С.В. Жукова, О.Г. Рыжова, М.Г. Кузнецова, П.А. Стороженко // VIII Всероссийская конференция "Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды" – Новочебоксарск. – 2020. – С. 172.

26. Жукова, С.В. Термостойкие наполненные олигоэлементосилазаны и керамика на их основе / С.В. Жукова, О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, М.Г. Кузнецова, А.О. Куришев // VIII Международная конференция "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества". – Суздаль. – 2020. – С. 123-125.

27. Рыжова, О.Г. Керамообразующие полисилазаны для тугоплавких керамических матриц, волокнообразующих составов и покрытий / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко; К.Н. Герасимов, П.А. Тимофеев, С.В. Жукова, К.А. Князев, Д.Р. Гумеров, А.О. Куришев // IV Всероссийская научно-техническая конференция "Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия". – Москва. – 2020. – С. 42-65.

28. Жукова, С.В. Получение олигоборсилазанов для формирования аморфных керамических матриц SiBCN композиционных материалов // С.В. Жукова, М.Г. Кузнецова, А.И. Драчев, П.А. Стороженко // XIX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. –

Суздаль. – 2022. – Т. 2. – С. 118.

Патенты:

29. Пат. RU 2546664 С1, МПК С07F 5/02. Способ получения олигоборсилазанов / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, С.В. Жукова, А.Н. Поливанов, Э.Л. Гуркова, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев. – заявлено 30.12.2013; опубл. 10.04.2015.

30. Пат. RU 2603330 С2, МПК С04В 35/596. Способ получения многофункциональных керамоматричных композиционных материалов / И.А. Тимофеев, Е.А. Богачев, О.Г. Рыжова, С.В. Соколов, П.А. Тимофеев, С.В. Жукова, Е.С. Сафонова. – заявлено 13.03.2015; опубл. 27.11.2016.

Постановили:

1. Считать представленную диссертационную работу отвечающей настоящим требованиям п.9 Положения ВАК о присуждении учёных степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук.

2. Рекомендовать с учётом замечаний данную работу к защите на диссертационном совете 74.1.001.01 при ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС».

Решение принято единогласно.

Председатель секции Учёного совета

«Элементоорганика»,

канд. хим. наук



В.А. Шарапов

Секретарь секции, канд. хим. наук



О.В. Криволапова

Заместитель генерального директора по науке – Главный конструктор ГНЦ РФ АО «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»), доктор технических наук старший научный сотрудник Ширин Латиф оглы Гусейнов

Россия, 105118, Москва, шоссе Энтузиастов, 38

Тел.: (495) 673-44-82, E-mail: ous@eos.su