

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Прокипа Владислава Эдвардовича “ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМАНАТОВ ГАФНИЯ”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

### **Актуальность темы диссертационного исследования.**

В современном высокотемпературном материаловедении большой интерес представляют керамические композиционные материалы на основе сложных оксидов, в частности, материалы на основе германатов гафния. Для этих материалов характерна высокая термическая стабильность, химическая инертность, тугоплавкость, высокая прочность, радиационная устойчивость. Одним из интересных направлений развития работ по германатам гафния является их использование в качестве интерфаз для керамоматричных композитов. Было установлено, что германаты гафния способны излучать в видимой и ультрафиолетовой областях при облучении их рентгеновскими лучами, что делает их востребованными в рентгенографии. В настоящее время набор литературных данных о физико-химических свойствах германатов гафния очень ограничен. Востребованность германатов гафния в технологиях материалов современной техники требует получения надежных данных о физико-химических свойствах соединений, синтезированных в системе  $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ , что и составляет фундаментальный и прикладной аспект данной работы

### **Научная новизна и практическая значимость работы.**

- Разработаны новые подходы, на основании которых усовершенствованы методы синтеза порошков германатов гафния.
- Изучено фазообразование в процессе прямого взаимодействия диоксидов гафния и германия.
- Впервые предложен подход, заключающийся в использовании предварительной механической обработки смесей диоксидов германия и гафния, позволяющий получать германат гафния с 95% выходом соединения  $\text{HfGeO}_4$ .
- Разработан способ синтеза германатов гафния при температурах ниже  $1000^\circ\text{C}$ , основанный на соосаждении из раствора гидратированных форм оксидов. Метод позволяет получать однофазные материалы.
- Создан метод нанесения покрытий из  $\text{HfGeO}_4$  на  $\text{SiC}$  микроволокна из пленкообразующих зольей



## **Общая характеристика работы.**

Диссертационная работа изложена на 130 страницах, состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), изложения результатов физико-химических исследований (глава 3), исследования функциональных свойств порошков германатов гафния (глава 4), исследования покрытий на основе германатов гафния на SiC волокнах (глава 5), заключения, выводов и списка литературы (165 ссылок).

**Во введении** автором четко сформулированы актуальность работы как с точки зрения фундаментальных аспектов науки, так и с прикладной точки зрения для нужд технологий создания новых материалов. В введении также сформулированы цели и задачи работы, а также ее научная новизна.

**В первой главе** представлен анализ публикаций, посвященных исследованию методов синтеза германатов циркония и гафния.

**Во второй главе** (экспериментальная часть) описаны три процесса получения порошков германата гафния, покрытий из пленкообразующих растворов, а также модельных SiC/SiC миникомпозитов. Так, прямое взаимодействие диоксидов гафния и германия при температуре выше температуры плавления  $\text{GeO}_2$  позволило в существенной степени ограничить диффузионные затруднения при формировании фазы  $\text{HfGeO}_4$ . Был предложен механизм протекания этого процесса. Использование предварительной механической обработки смеси  $\text{HfO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  привело к почти 100% выходу фазы  $\text{HfGeO}_4$ . При синтезе порошков методом соосаждения из растворов гидратированных форм оксидов установлены условия получения однофазных германатов  $\text{HfGeO}_4$  и  $\text{Hf}_3\text{GeO}_8$ . Разработана методика получения покрытий на SiC микроволокна. Таким образом, были усовершенствованы методы синтеза германатов гафния и установлены условия получения однофазных продуктов, пригодных для исследования физико-химических свойств фаз, формирующихся в системе  $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ . Из сравнения различных методов получения германатов гафния сделан вывод, что наиболее эффективным методом с точки зрения получения однофазных образцов является метод соосаждения из раствора с последующим отжигом ксерогеля.

**В третьей главе** приводятся результаты исследования структуры и физико-химических свойств, полученных германатов гафния. При проведении исследований был использован набор методов, который интегрирует контроль фазового состава, химического строения, структуры порошков и покрытий. Результаты исследования фазообразования были получены с помощью методов РФА и КР спектроскопии и представлены в разделе 3.3.1. Из этих данных был сделан вывод, что в системе  $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$  не происходит образования твердых растворов.

**В четвертой и пятой главе** изложены результаты исследований некоторых функциональных свойств, а именно: термических, люминесцентных, механических. Исследования покрытий, нанесенных на SiC микроволокна показало, что они могут быть



использованы в качестве интерфейсных покрытий, что способствует более вязкому разрушению композитов.

В целом, в процессе работы выполнен очень большой объем исследований. Достоверность большинства полученных результатов не вызывает сомнения и характеризуется высокой значимостью. Вместе с тем, возник ряд замечаний и вопросов при ознакомлении с данной работой, а именно:

- 1) Недостатком литературного обзора является то, что в нем более детально анализируются известные методы синтеза трехкомпонентных соединений, хотя целью работы является физико-химическое исследование германатов гафния.
- 2) Хотя автор подчеркивает, что существует малое количество публикаций по германатам гафния, тем не менее, имеющиеся публикации [26, 28, 72, 73] рассмотрены вскользь. Более детально в обзоре представлены данные о свойствах и структуре металлов (Hf, Zr), хотя они не являются компонентами твердофазных реакций, протекающих при синтезе германатов гафния и циркония.
- 3) Использование для идентификации структуры полученных образцов только двух методов недостаточно, так как метод РФА имеет ограничения при анализе фаз, размер ОКР менее 10 нм, а спектры КР очень сложны для интерпретации (рис.20, 43).
- 4) Непонятна интерпретация рис. 42, на котором представлены рентгенограммы двух однофазных образцов, а из текста на стр.81 (1-ый абзац) следует, что оба образца получены из ксерогеля с соотношением гидратированных форм диоксидов гафния и германия 3:1 и отожженных при одной и той же температуре равной 1000°C. Для подтверждения однофазности образцов можно было бы сделать химический анализ.

Высказанные замечания не снижают общей высокой оценки вклада соискателя в изучение проблемы физико-химического исследования германатов гафния и носят рекомендательный характер.

В целом диссертационная работа Прокипа Владислава Эдвардовича представляет собой законченное научное исследование в области химии твердого тела и полностью соответствует квалификации ученой степени кандидата химических наук. Автореферат диссертации и публикации по теме отражают основное содержание диссертационной работы.

Основные результаты диссертации изложены в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, а также одном патенте.

присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21-химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Смирнова Тамара Павловна  
Доктор химических наук,  
Ведущий научный сотрудник  
Лаборатории эпитаксиальных слоев  
ФГБУН Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

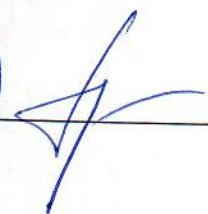
 Смирнова Т.П.

630090, г. Новосибирск,  
Проспект Акад. Лаврентьева, 3  
Тел. +7 (383) 330-94-10, email: [smirn@niic.nsc.ru](mailto:smirn@niic.nsc.ru)

Подпись Т.П. Смирновой заверяю,

Ученый секретарь Института неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН  
доктор химических наук  
Герасько Ольга Анатольевна



 Герасько О.А.