

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.060.04 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук (ИМЕТ РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 30 сентября 2020 года № 12-2020

О присуждении Сениной Марине Олеговне, гражданство РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Исследование влияния уплотняющих добавок различного механизма действия на спекание керамики из алюмомагниево-шпинели» по специальности 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов принята к защите 17 февраля 2020 года, протокол № 4-2020, диссертационным советом Д 002.060.04 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, созданным приказом Минобрнауки РФ №714/нк от 02.11.2012г.

Соискатель, Сенина Марина Олеговна, 1992 года рождения, в 2015 году завершила обучение на факультете Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университета имени Д.И. Менделеева» с присвоением квалификации «инженер» по специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». С 2015 по 2019 г. обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего

образования «Российский химико-технологический университета имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

С 2017 г. по настоящее время Сенина Марина Олеговна работает в должности ассистента РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Диссертация выполнена на кафедре Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Научный руководитель – декан факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, к.т.н., доцент, **Лемешев Дмитрий Олегович.**

Официальные оппоненты:

1) **Шаяхметов Ульфат Шайхизаманович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой инженерной физики и физики материалов инженерного факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»;

2) **Юрков Андрей Львович**, д.т.н., ведущий научный сотрудник Акционерного общества «Институт новых углеродных материалов и технологий»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» в своем положительном заключении, составленном д.т.н., заведующим кафедрой Химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Пантелеевым И.Б. и утвержденном ректором Санкт-Петербургского государственного технологического института, д.т.н. Шевчиком А. П., отмечает, что диссертация Сениной Марины Олеговны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой поставленная цель исследования действия различных добавок на спекание керамики из алюмомагниевого шпинели достигнута. Диссертация

соискателя отвечает требованиям, установленных п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» а ее автор, Сенина Марина Олеговна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, степени кандидата технических наук.

Ведущая организация в своем положительном заключении делает соискателю ряд замечаний следующего содержания:

1. В обзоре литературы хорошо представлены методы синтеза порошков для получения плотной и высокоплотной керамики из шпинели. Однако недостаточно уделено внимание рассмотрению механизмов спекания плотной и, в частности, прозрачной керамики.

2. Результаты исследования влияния добавок различных механизмов действия описаны в тексте диссертации, но для составления полной картины было бы лучше представить сводные данные по керамическим свойствам полученных материалов в графическом или табличном виде.

Выбор ведущей организации и официальных оппонентов обосновывается их компетенцией, наличием публикаций и достижений в области разработки и применения новых материалов. Высокая научная квалификация и авторитет официальных оппонентов и ведущей организации позволяет им объективно оценить научную и практическую значимость представленной в диссертационный совет работы.

Соискателем Сениной М.О. по теме диссертации опубликованы 3 работы в научных изданиях, рецензируемых ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, 5 работ в научных изданиях, рецензируемых Web of Science и Scopus, а также в тезисах 9 докладов на международных и всероссийских конференциях, посвященных исследованию керамических материалов. Опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Влияние концентрации B_2O_3 на свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниево-шпинели / М.О. Сенина, Д.О. Лемешев, Д.И. Вершинин и др. // Неорганические материалы. — 2019. — Т. 55, № 8. — С. 898–902.

Effect of B_2O_3 concentration on the properties of transparent magnesium aluminate spinel ceramics / M.O. Senina, D.O. Lemeshev, D.I. Vershinin et. al. // Inorganic Materials. — 2019. — Vol. 55, № 8. — P. 846–850.

Диссертантом проведен анализ литературы, поставлен эксперимент, проведена термическая обработка и оценка свойств образцов.

2. Transparent ceramic based on magnesium aluminate spinel for armor / D.O. Lemeshev, M.O. Senina, M.S. Pedchenko, A.V. Boyko // IOP Conference Series. — 2019. — Vol. 525. — P. 012081.

Соискателем поставлен эксперимент, проведен синтез шпинели, термическая обработка материала и оценка свойств образцов, оформлена статья.

3. Сенина М.О., Лемешев Д.О., Колесников В.А. Способы синтеза порошков алюмомагниево-шпинели для получения оптически прозрачной керамики (обзор) // Стекло и керамика. — 2017. — № 10. — С. 19–25.

Senina M.O., Lemeshev D.O., Kolesnikov V.A. Methods of synthesizing alumomagnesium spinel powders for obtaining transparent ceramic (review) // Glass and Ceramics. — 2018. — Vol. 74, № 9-10. — P. 358–363.

Диссертантом проведен и обобщён анализ литературы, оформлена статья.

4. Lemeshev D.O., Senina M.O., Pedchenko M.S. Methods of obtaining and the prospect of using powders based on aluminum magnesium spinel // IOP Conference Series. — 2018. — Vol. 347, № 1. — P. 012055.

Диссертантом проведен анализ литературы, поставлен эксперимент, проведен синтез шпинели, термическая обработка материала и оценка свойств образцов, оформлена статья.

5. Керамика на основе алюмомагнезиальной шпинели с добавкой оксида бора / М.О. Сенина, Д.О. Лемешев, М.С. Педченко и др. // Труды Кольского научного центра РАН. — 2018. — Т. 1, № 2. — С. 729–733.

6. Сенина М. О., Лемешев Д. О., Педченко М. С. Прозрачная керамика из алюмомагниево-шпинели броневое назначения // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием Новые

материалы и перспективные технологии. — Т. 3. — Москва: Москва, 2018. — С. 179–183.

7. Влияние температуры синтеза и добавки оксида галлия на фазовый состав и структуру порошка алюмомагнезиальной шпинели / М.О. Сенина, Е.В. Журба, Д.О. Лемешев, Н.А. Попова // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 60–63.

The effect of synthesis temperature and gallium oxide additive on the structure and phase composition of magnesium aluminate spinel powder / M.O. Senina, E.V. Zhurba, D.O. Lemeshev, N.A. Popova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 683–686.

Диссертантом проведен анализ литературы, поставлен эксперимент, проведен синтез шпинели, термическая обработка материала и оценка свойств образцов, оформлена статья.

8. Лемешев Д.О., Сенина М.О. Прекурсор для синтеза порошка алюмомагнезиальной шпинели // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 52–53.

9. Синтез порошков алюмомагнезиальной шпинели для получения прозрачных керамических материалов / М.О. Сенина, Л.Ю. Русакова, М.С. Педченко, Д.О. Лемешев // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 3. — С. 99–101.

10. Сенина М.О., Лемешев Д.О. Влияние температуры синтеза на фазовый состав и структуру порошка алюмомагнезиальной шпинели, полученной методом совместного гетерофазного осаждения // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. научных трудов. В 3 кн. Кн. 1. Материаловедение. — Т. 1. — ФТИ НАН Беларуси Минск, 2017. — С. 220–224.

11. Сенина М.О., Лемешев Д.О. Способы синтеза порошков алюмомагниевого шпинели для получения оптически прозрачной керамики (обзор) // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. 30. — С. 101–103.

На автореферат диссертации Сениной М.О. поступило 8 отзывов. Все отзывы положительные, однако, имеются рекомендации и замечания.

1. Отзыв с.н.с. лаборатории неорганических технологий Института химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», к.х.н. Комендо Ильи Юрьевича, содержит следующие замечания:

- Исследователи, например [I. Reimanis. J. Am. Ceram. Soc. 2009.92[7]. 1472-1480] [M.R. Merac. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2012. 1-16], отмечают важность использования для получения шпинели высокочистого сырья, ввиду того, что примеси d-металлов влияют на прозрачность керамики в разных оптических диапазонах, а газообразующие элементы (сера, углерод) вызывают образование пор, что также негативно сказывается на светопропускании. При этом в работе автор использует сырье квалификации «ч» (содержание основного вещества 97-98 %, концентрации железа и серы составляют 100 и 60 ppm соответственно). Может ли быть связана невысокая прозрачность полученных в работе образцов с недостаточной чистотой применяемых реактивов?

- Проводились ли измерения образцов керамики на наличие остаточных концентраций элементов, входящих в состав испаряющихся добавок (Li, B, F), и может ли их присутствие также влиять на прозрачность?

- На рис. 7 (а и б) автореферата приведена зависимость керамических свойств образцов с добавкой оксида бора в зависимости от ее количества. Однако график начинается с точки, соответствующей значению 9,6 мол. % B_2O_3 . Если наблюдается явная тенденция к улучшению свойств с уменьшением количества введенной добавки, то почему не были исследованы меньшие концентрации добавки?

- Диссертант заявляет об исследовании механизмов действия добавок B_2O_3 и LiF, но в тексте автореферата отсутствуют убедительные доказательства и описание предполагаемых механизмов действия упомянутых соединений, кроме как констатация в выводах автореферата.

- Для удобства восприятия лучше приводить сравнительные SEM-фотографии, снятые в одинаковых условиях.

2. Отзыв старшего научного сотрудника национального исследовательского центра «Курчатовский институт» Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина, к.т.н. Маркова Михаила Александровича, содержит следующие замечания:

- В тексте автореферата не приводятся пределы обнаружения оборудования для определения элементного состава материала, что является важным при идентификации таких легких элементов, как бор и литий.

3. Отзыв заместителя директора по науке, заведующего лабораторией химии и технологии стекла и ситаллов Института общей и неорганической химии Национальной Академии Наук Республики Армения, д.т.н., профессора Князяна Николая Бабкеновича, содержит следующие замечания:

- В автореферате не приводятся данные об остаточных концентрациях B_2O_3 и LiF (учитывая их относительно высокое содержание в исходной шихте) и их оптимальное содержание в синтезированной АМШ.

4. Отзыв доцента кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов», к.т.н. Лопатина Владимира Юрьевича, содержит следующие замечания:

- Из текста автореферата не понятно, проводились ли эксперименты по изучению влияния давления прессования и скорости подъема температуры на свойства спеченной керамики. Из обширной практики порошковых материалов следует, что эти два технологических параметра всегда оказывают большое влияние на результат спекания, особенно в случае консолидации порошков с удаляемой связкой.

5 Отзыв ученого секретаря Акционерного общества «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина», к.т.н. Ершовой Натальи Ивановны, содержит следующие замечания:

- Из введения следует, что предполагаемое применение разрабатываемой керамики – это бронематериалы, к тому же с высоким уровнем светопропускания (прозрачная керамика). Следовало бы отразить конечную цель (направленность исследования) в формулировках цели и задач исследования.

- Следовало бы привести больше механических свойств полученных образцов.

6 Отзыв с.н.с. лаборатории кремнийорганических соединений и материалов Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, д.т.н. Перевислова Сергея Николаевича, содержит следующие замечания:

- Автор не поясняет, почему при спекании шпинели с оксидной добавкой V_2O_5 с возрастанием её содержания с 5 до 7 мас. % открытая пористость спеченного материала увеличивается?

- Если в работе планировалось использовать полученные материалы в качестве прозрачной брони, почему автор не определяла механические свойства, которые покажут возможности использования алюмомагниевого шпинели в качестве броневых материалов?

7 Отзыв генерального директора Общества с ограниченной ответственностью Научно-технический центр «Бакор», д.т.н. Красного Бориса Лазаревича и руководителя исследовательского центра специальной керамики Общества с ограниченной ответственностью Научно-технический центр «Бакор», к.т.н. Иконникова Константина Игоревича, содержит следующие замечания:

- Автором рассматривается применение разрабатываемой керамики в качестве элементов бронезащиты. Целесообразно провести исследования по определению механических свойств полученных изделий.

- В автореферате не приводится сравнение свойств полученной керамики с имеющимися на рынке аналогами.

- В автореферате отсутствует исследование влияния времени выдержки при конечной температуре обжига на свойства изделий. Из опыта известно, что выдержка имеет существенное влияние на удаление пор.

8. Отзыв профессора кафедры физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет», д.т.н. Массалимова Исмаила Александровича, содержит следующие замечания:

- Один из разделов посвящен синтезу порошков шпинели. В тексте указан температурный диапазон синтеза, однако, нет данных по дифференциальному термическому анализу, в связи с чем довольно трудно оценить выбранные температуры синтеза.

В дискуссии по диссертационной работе приняли участие д.х.н. Кецко В.А., заведующий центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН; к.т.н. Иконников И.К. руководитель исследовательского центра специальной керамики ОООНТЦ «Бакор»; д.х.н. Беляков А.В., профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Российского химико-технологического университета (РХТУ) им. Д.И. Менделеева; д.х.н. Казин П.Е. профессор кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова; академик, д.х.н. Солнцев К.А. главный научный сотрудник ИМЕТ РАН; д.х.н. Каргин Ю.Ф. заведующий лабораторией физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **Определены** технологические параметры синтеза порошков алюмомагниевой шпинели стехиометрического состава, позволяющие получать порошки, удовлетворяющие требованиям для создания прозрачной керамики.

- **Установлено**, что синтез алюмомагниево-шпинели (АМШ) методом термолиза из солей и гидроксидов по сравнению с предварительным получением прекурсора шпинели способом обратного соосаждения дает возможность получения менее дефектных порошков, что в данном случае является преимуществом, так как обеспечивает равномерное распределение вводимых добавок.

- **Подтверждено**, что B_2O_3 действует по испаряющемуся механизму и не образует соединений с основной фазой, активируя процесс спекания по жидкофазному механизму на начальных стадиях

- **Выявлено**, что спекающая добавка Ga_2O_3 образует твердый раствор с АМШ, что позволяет интенсифицировать спекание и получить более плотный материал. Установлено и подтверждено, что увеличение концентрации оксида галлия в твердом растворе параллельно с увеличением температуры обжига приводит к снижению открытой пористости и повышению средней плотности керамики за счет более интенсивных процессов диффузионного массопереноса на границах зерен и сдерживающего влияния спекающей добавки на рост кристаллов.

- **Определено** влияние на спекание керамики из АМШ фторида лития. Механизм действия LiF можно рассматривать как комбинированный ввиду того, что, помимо образования расплава при спекании и интенсификации жидкофазного спекания при дальнейшем испарении, LiF также образует твердый раствор со шпинелью, тем самым способствует образованию дефектов кристаллической решетки и более полному прохождению спекания по твердофазному механизму.

Теоретическая значимость исследования обоснована возможностью использования предложенных методов синтеза порошков АМШ и спекания керамики со спекающими добавками в вакууме без давления для получения плотной керамики на основе шпинели.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих научной новизной

результатов) использован подход получения плотной керамики с применением уплотняющих добавок различного механизма действия:

- **Выявлено** действие спекающей добавки комбинированного типа LiF, которая изменяет механизм спекания с твердофазного на жидкофазный на начальных стадиях, что, в свою очередь, приводит к интенсификации процессов массопереноса и припекания частиц, обеспечивающих получение плотной керамики.

- **Определена** концентрация оксида галлия и фторида лития в алюмомагниево-шпинели, позволяющие получать стабильные монофазные твердые растворы с кубическим типом кристаллической решетки, позволяющие создавать прозрачную керамику на основе АМШ, а также оптимальная концентрация оксида бора, способствующая образованию более плотной структуры керамики из шпинели.

- **Показано**, что добавки, действующие по разным механизмам: испаряющемуся (B_2O_3), дефектообразованию за счет формирования твердого раствора (Ga_2O_3) и комбинированному (LiF), способствуют образованию плотной структуры керамики, однако наибольшее влияние на спекание оказывает добавка комбинированного действия.

- **Установлена** взаимосвязь между дефектностью частиц порошка исходной шихты, обусловленной способом синтеза компонентов, и структурой получаемой керамики.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что подобраны технологические решения обработки порошков, удовлетворяющих требованиям для создания прозрачной керамики, методами термолиза солей и гидроксидов, а также получения прекурсора керамики методом обратного гетерофазного соосаждения (соосаждение из нитрата магния и алюминия/термический синтез из основного карбоната магния и гидроксида алюминия, температура $1200^{\circ}C$, выдержка 2 ч). Определены оптимальные концентрации

уплотняющих добавок разного действия для создания плотной керамики из АМШ.

Оценка достоверности результатов исследования подтверждается проведением большого объема экспериментальных работ и применением современных методов исследования, а также сравнением полученных данных с данными, имеющимися в отечественной и зарубежной технической литературе; наличием публикаций в научно-технических журналах. Все исследования выполнены с использованием современного отечественного и зарубежного аналитического и технологического оборудования.

Личный вклад автора:

Все вошедшие в диссертационную работу результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии, интерпретация основных научных результатов осуществлялась совместно с соавторами 11 научных публикаций; результаты диссертационной работы были доложены и обсуждались на 9 российских и международных конференциях.

Диссертационный совет констатирует, что диссертация Сениной М.О. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача по определению влияния уплотняющих добавок различного механизма действия на технологические параметры спекания и свойства керамики из алюмомагнетитовой шпинели.

На заседании 30 сентября 2020 г. Диссертационный совет Д 002.060.04 пришел к выводу о том, что представленная работа соответствует критериям пп. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор – Сенина Марина Олеговна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11. – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

При проведении голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 8 докторов наук по специальности 05.17.11 – «Технология

силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за –14, против – 1. Решение совета принималось открытым голосованием в соответствии с Приказом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации «Об особенностях порядка организации работы советов по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» №734 от 22 июня 2020 года, направленных на предотвращение распространения новой коронавирусной инфекции (COVID-19), ввиду удаленного участия 4 членов диссертационного совета из 15 участвовавших в заседании.

Председатель диссертационного совета

Д 002.060.04, д.х.н., академик РАН



К.А.Солнцев

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 002.060.04, к.г.-м.н.



С.Н. Ивичева

30.09.2020 г.

Подписи академика РАН, д.х.н. К.А. Солнцева и к.г.-м.н. С.Н. Ивичевой заверяю,

Ученый секретарь ИМЕТ РАН,

к.т.н.



О.Н. Фомина