

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.383.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 09.10.2024 г. № 63

О присуждении Вихману Сергею Валерьевичу, гражданину РФ, ученой степени доктора технических наук.

Диссертация «Системы на основе тугоплавких соединений как основа новых керамических материалов для экстремальных условий эксплуатации» по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов принята к защите 19 июня 2024 г. (протокол заседания № 55) диссертационным советом 24.2.383.02, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А), утвержденным приказом Минобрнауки Российской Федерации № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Вихман Сергей Валерьевич, 30 сентября 1972 года рождения.

В 1995 г. соискатель окончил Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) по специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». Диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» на тему «Механохимические аспекты активации и получение керамических материалов на основе карбида кремния» защитил в 1999 г. в совете, созданном на базе Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). В настоящее время работает доцентом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-

Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный консультант – доктор технических наук, профессор Орданьян Сукяс Семенович, работал профессором на кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

Баньковская Инна Борисовна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (с 05.08.2024 г. присоединен к федеральному государственному бюджетному учреждению «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова»); лаборатория кремнийорганических соединений и материалов, ведущий научный сотрудник;

Герашенков Дмитрий Анатольевич, доктор технических наук, федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»; лаборатория «Функциональные наноматериалы и технологии», начальник лаборатории;

Чернявский Андрей Станиславович, доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук; лаборатория новых технологий металлических и керамических материалов, ведущий научный сотрудник;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Беляковым Алексеем Васильевичем, доктором

химических наук, профессором, профессором кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, указала, что диссертация Вихмана С.В. является завершённой научно-квалификационной работой, в которой разработаны подходы к проектированию материалов в эвтектических многокомпонентных системах на основе боридов металлов, карбида кремния и дисилицида молибдена, которые позволяют получить широкий спектр керамических функциональных материалов, обладающих улучшенным комплексом физико-механических и теплофизических свойств, в том числе при высоких температурах, отличающихся высокой износостойкостью и окислительной стойкостью. Диссертационное исследование позволяет решить важную научную задачу рационального подбора и способа получения функциональных керамических бескислородных композиционных материалов, а внедрение совокупности научно-обоснованных технических и технологических результатов позволяет решить актуальные для авиастроительной и двигателестроительной отрасли технологические задачи – создание нового класса высокотемпературных материалов и изделий на их основе, повышение эксплуатационных и технико-экономических характеристик агрегатов, а также провести импортозамещение отдельных узлов, что можно считать значимым научным достижением, вносящим значительный вклад в развитие материаловедения и технологии высокотемпературных керамических композитов.

Соискатель имеет 101 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации опубликовано 55 работ, из них 35 статей в журналах, из Перечня рецензируемых научных изданий (категории К-1 и К-2) или индексируемых международными базами данных, перечень которых определен в соответствии с рекомендациями ВАК). Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Авторский вклад соискателя заключается в разработке планов экспериментов, анализе современного состояния проблемы, интерпретации результатов исследований и подготовке текстов публикаций.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. On the interaction in $\text{SiC-Me}^{\text{IV-V}}\text{C}$ systems / S.S. Ordan'yan, S.V. Vikhman, V.I. Unrod // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – Т. 73, № 12. – Р. 2009–2012.
2. Структура и свойства материалов системы SiC-TiB_2 / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, Э.В. Прилуцкий // Порошковая металлургия. – 2002. – № 1/2. – С. 48–52.
3. Строение разреза SiC-MoSi_2 в системе Mo-Si-C / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, С.А. Ларенцева, В.В. Смирнов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006 – № 11. – С. 2–5.

4. О строении разрезов $WSi_2-Zr(Hf)B_2$ системы $W-Si-B-Zr(Hf)$ / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, Е.Н. Булина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 12. – С. 13–15.
5. О взаимодействии в системах $SiC-Me^V Si_2$ / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, Е.Н. Булина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 5. – С. 14–17.
6. The System $SiC-W_2B_5-LaB_6$ / S.S. Ordan'yan, D.D. Nesmelov, S.V. Vikhman // Refractories and Industrial Ceramics. – 2009. – V. 50, № 5. – p. 391–393.
7. Phase relations in the $LaB_6-W_2B_5$ system / S.S. Ordan'yan, D.D. Nesmelov, S.V. Vikhman // Inorganic Materials. – 2009. – V. 45, № 7. – p. 754–757.
8. Interaction of W_2B_5 with $Me^{IV-V}C$ Carbides / S.S. Ordan'yan, A.N. Orekhov, S.V. Vikhman // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2012. – T. 53, № 1. – p. 91–94.
9. Nonoxide High-melting Point Compounds as Materials for Extreme Conditions / S.S. Ordanyan, S.V. Vikhman, D.D. Nesmelov et al. // Advances in Science and Technology. – 2014. – T. 89. – p. 47–56.
10. Prospects for creating materials in $SiC-Me^d Si_2$ systems / S.S. Ordan'yan, S.V. Vikhman, D.D. Nesmelov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2015. – V. 56, № 1. – p. 36–38.
11. Synthesis of LaB_6 - and NbB_2 -Based Eutectic Structures via Carboborothermic Reduction of a Hydroxide Mixture / I.V. Shatalkina, S.V. Vikhman, D.D. Nesmelov et al. // Inorganic Materials. – 2021. – V. 57, № 6. – p. 579–585.
12. Crystallization of Eutectic Structures in the $LaB_6-W_2B_5-NbB_2$ System / D.D. Nesmelov, E.S. Novoselov, S.V. Vikhman // Glass Physics and Chemistry. – 2022. – V. 48, № 1. – p. 23–29.
13. Физико-механические свойства композиционной керамики в системе $ZrB_2-SiC-MoSi_2$ / Е.С. Мотайло, Л.А. Лисянский, С.В. Вихман, Д.Д. Несмелов // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48, № 3. – С. 325–333.
14. High-temperature bending tests of reaction-sintered silicon carbide-based ceramic materials / M.A. Markov, S.V. Vikhman, A.N. Belyakov et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2023. – V. 96, № 1. – p. 16–20.

На диссертацию и автореферат отзывы прислали:

1 – Патрушева Тамара Николаевна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры Е5, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова»;

2 – Яценко Елена Альфредовна, доктор технических наук, профессор,

заведующий кафедрой «Общая химия и технология силикатов» и Гольцман Борис Михайлович, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Общая химия и технология силикатов», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»;

3 – Харитонов Дмитрий Викторович, доктор технических наук, доцент, заместитель директора научно-производственного комплекса «Керамика» по производственной деятельности и Куликова Галина Ивановна, кандидат технических наук, начальник сектора научно-исследовательской лаборатории разработки материалов на основе тугоплавких оксидов и технологии изготовления из них радиопрозрачных обтекателей, акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина»;

4 – Колесников Евгений Геннадьевич, директор отделения НТЦ «ИСТОК» и Потехина Надежда Васильевна, кандидат химических наук, начальник лаборатории, акционерное общество «Научно-исследовательский институт научно-производственное объединение «ЛУЧ»;

5 – Петрусев Виктор Иванович, кандидат технических наук, заместитель генерального конструктора, Волков Евгений Николаевич, кандидат технических наук, заместитель начальника отделения по проектированию, Тихонов Андрей Анатольевич, доктор технических наук, начальник лаборатории, акционерное общество «Корпорация «Московский институт теплотехники»;

6 – Логачёва Алла Игоревна, доктор технических наук, начальник отделения металлических материалов и металлургических технологий, акционерное общество «Композит»;

7 – Жуков Илья Александрович, доктор технических наук, заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»;

8 – Шаяхметов Ульфат Шайхизаманович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологий композиционных материалов, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»;

9 – Мурин Игорь Васильевич, доктор химических наук, профессор, профессор с возложением обязанностей заведующего кафедрой химии твердого тела и Гулина Лариса Борисовна, доктор химических наук, доцент кафедры химии твердого тела,

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»;

10 – Надирадзе Андрей Борисович, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Электроракетные двигатели, энергетические и энергофизические установки», федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»;

11 – Ероньян Михаил Артемьевич, доктор технических наук, доцент, заслуженный изобретатель РФ, главный научный сотрудник акционерного общества «Концерн «Центральный научно-исследовательский институт «Электроприбор»;

12 – Лысенков Антон Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа керамических материалов, Каргин Юрий Федорович, доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химического анализа керамических материалов, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук; лаборатория новых технологий металлических и керамических материалов.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что в диссертационной работе решена актуальная задача повышения окалинотойкости материалов на основе карбида кремния и дисилицида молибдена за счет введения функциональных добавок на основе алюминатов РЗЭ, получены новые данные о термодинамической и термомеханической совместимости алюминатов РЗЭ с компонентами системы карбид кремния – дисилицид молибдена при температурах выше 1400 °С. Теоретическое значение полученных результатов работы состоит в экспериментальном определении строения диаграмм состояния 30 квазибинарных и 9 квазитройных систем, что является фундаментальной основой для выбора состава и параметров технологии гетерофазных высокотемпературных керамических материалов на основе карбида кремния и комбинаций металлоподобных боридов с дисилицидами. Применение предложенных подходов в сочетании с технологией высокотемпературных керамик на основе боридов, силицидов и карбида кремния позволяет проектировать большой спектр керамических функциональных материалов, обладающих улучшенным комплексом физико-механических и теплофизических свойств, отличающихся высокой износостойкостью и окалинотойкостью за счет организации правильно подобранного не изменяющегося при контактом взаимодействии между зернами фазового состава. Автореферат

полностью отражает суть исследования, автор работы заслуживает присвоения ему ученой степени доктора технических наук.

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1. Недостаточно обоснован отказ от изучения параметров жаро- и окалинстойкости материалов на основе системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-TiB}_2$, несмотря на продемонстрированные ими хорошие показатели физико-механических свойств (Патрушева Т.Н.).

2. В описании главы 1 указано, что исследовались системы $\text{Me}^d\text{-C-Si}$, $\text{Me}^d\text{-B-Si}$. В главе 3 указано, что исследовались системы $\text{SiC-Me}_x\text{B}_y$, SiC-MeC , SiC-MeSi_2 , $\text{MeB}_2\text{-MeSi}_2$, MeC-MeSi_2 , $\text{B}_4\text{C-Me}_x\text{B}_y$. Однако в обоих случаях следовало указать, какие конкретно металлы были исследованы.

3. Из рисунка 6 невозможно понять строение полученной тройной системы, поскольку а) на диаграмме отсутствуют какие-либо обозначения температур и фаз и б) светло-серый цвет изотерм делает их трудно различимыми.

4. Термин «окалинстойкость» (стр. 29) требует дополнительного пояснения.

5. Неясно, почему теплопроводность всех исследованных материалов уменьшается с ростом температуры (стр. 30), ведь в обычных условиях теплопроводность растет с температурой.

6. Неясно, по каким принципам выбирались образцы, подвергаемые свободному спеканию и горячему прессованию (рисунок 15–16) (Яценко Е.А., Гольцман Б.М.).

7. Отсутствуют примеры практического применения разработанных материалов в конкретных объектах.

8. В автореферате не освещен расчетный метод определения температур плавления эвтектик в сложных системах. Остается неясным, какие свойства компонентов используются в расчете, и какие допущения были применены.

9. Несмотря на наглядно представленный графический материал в виде множественных зависимостей свойств полифазных систем от различных параметров, представляет интерес также нахождение обобщающих эмпирических формул, относящихся ко всем составам (Харитонов Д.В., Куликова Г.И.).

10. В разделах, посвящённых описанию технологии, не удалось найти упоминаний примечательных размеров образцов, которые были получены автором, и их сравнения с потенциальными габаритами узлов. Кроме того, из автореферата неочевидно, было ли установлено влияние распределения фаз со структурным типом шпинели и граната в объёме габаритного изделия на прочностные характеристики, в

частности, обеспечивает ли применяемая технология однородность микроструктуры многокомпонентной керамики в относительно крупной заготовке? Учитывая прочностные характеристики и твёрдость материалов, наиболее перспективных с точки зрения минимальной потери массы при окислении, предполагает ли автор затруднённость механической обработки узлов сложной формы из данных типов керамики, были ли проведены такие исследования? (Колесников Е.Г. и Потехина Н.В.).

11. В тексте автореферата не приводится информация, почему для материалов системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-TiB}_2$, обладающих относительно высокими параметрами физико-механических характеристик при нормальных температурах (таблица 8), не были исследованы механические свойства при повышенных температурах.

12. Из текста автореферата не прослеживается взаимосвязь между данными по изменению массы при окислении композитов системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ (рисунок 19) с фотографиями поверхности образцов после 120 часов окисления (Петрусев В.И., Волков Е.Н. и Тихонов А.А.).

13. Из автореферата не ясно, какие исходные порошковые материалы использовались для получения керамик, имеется ввиду средний размер частиц, количество примесей и состав, производитель и т.д.?; нет ясности о происхождение столь сложных для получения соединений, как диборид гафния и циркония, не приведены дифрактограммы исходных порошков, проводился ли синтез указанных соединений или использовался какой-либо коммерчески доступный продукт?

14. Нет описания предполагаемой технологической цепочки получения объёмных изделий сложной геометрии, каким способом планируется производить изделия заданной геометрии и как способ изготовления будет влиять на свойства?

15. Из автореферата не ясно о проведении каких-либо испытаний разработанных керамик в реальных узлах эксплуатации, нет технико-экономических оценок.

16. Заключение носит больше декларативный характер, основные выводы, на мой взгляд, отражены не совсем корректно, стоило внести больше конкретики – связь технологии получения (конкретные режимы) – состав и структура – конкретные свойства с указанием численного значения (Жуков И.А.).

17. В таблице 9 на С. 33 приведены усадка и свойства керамик на основе системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC-Zr(Hf)B}_2$, однако не приведено описание методики определения величины усадки при горячем прессовании.

18. В автореферате приведен значительный массив данных по сопротивлению материалов окислению при специфическом режиме испытаний - многоцикловому нагреву и охлаждению, которые, на наш взгляд, заслуживают более детального обсуждения. Например, желательно было бы оценить влияние термоциклирования и возможного образования структурных макродефектов на окалинотойкость.

19. Производит сильное впечатление большой объем экспериментальных и расчетных данных, представленных в 10 таблицах и проиллюстрированных на 21 рисунке. Автор не только излагает полученный экспериментальный материал, но и анализирует взаимосвязь параметров и характеристик систем, и представляет закономерности графически, что несомненно является достоинством работы. В качестве небольшого замечания по оформлению представленного в автореферате материала можно было бы рекомендовать использовать нумерацию составов, как это сделано в таблице 2, и в других таблицах, характеризующих до 30 различных систем. (Мурин И.В. и Гулина Л.Б.)

20. К сожалению, автором только декларируются многочисленные практические приложения разработанных им керамических материалов, а не приведены результаты их конкретного применения особенно в экстремальных условиях работы высокотемпературных узлов аэрокосмических аппаратов и ядерной энергетики;

21. Автор неоднократно отмечает, что при температурах более 1400°C разработанные им материалы отличаются высокой износостойкостью, но не приводит ссылок на использованные методы и результаты высокотемпературных испытаний этих материалов на износ (Надирадзе А.Б.);

22. Среди исследованного массива двойных и тройных систем, автор выбрал для создания высокотемпературных материалов $\text{SiC-MoSi}_2\text{-Zr(Hf)B}_2$ $\text{SiC-MoSi}_2\text{-Ln}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, а с какой целью исследованы остальные?

23. Хотелось бы увидеть более четкую последовательность этапов разработанной технологии и ее устойчивость к явлению «молибденовой чумы»;

24. Предложения в части практического применения полученных композитов в высокотемпературные узлы авиакосмической техники нового поколения и для применения в ядерной энергетике в качестве оболочки ТВЭЛов, поглотителей нейтронов (из-за присутствия В, Zr, Hf, Мо или W) очевидно нуждаются в подтверждении соответствующими испытаниями (Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф.).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в данной отрасли науки, наличием

публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана научно обоснованная технология новых керамических композиционных материалов на основе 2- и 3-компонентных систем с участием карбида кремния, дисилицида молибдена и боридов металлов 4 группы периодической системы;

предложены оригинальные методы совместного осаждения смесей гидроксидов металлов на смеси SiC-MoSi_2 , с последующим синтезом алюминатов и вторичной консолидацией свободным спеканием или горячим прессованием, что позволило разработать научно обоснованные параметры технологии спеченных керамоматричных материалов с мелкодисперсной (≤ 3 мкм) структурой для различных областей применения в широком интервале температур;

доказана термодинамическая совместимость и установлены основные параметры взаимодействия компонентов и строение диаграмм состояния 2- и 3-компонентных систем на основе карбида кремния, боридов, силицидов и карбидов *d*-металлов;

введены новые справочные данные о строении 39 квазибинарных и квазитройных систем на основе бескислородных соединений.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана перспективность керамоматричных материалов в системах $\text{SiC-ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{-MoSi}_2$ для изготовления изделий, предназначенных для службы при высоких температурах в окислительной среде;

применительно к проблематике диссертации результативно, с получением обладающих новизной результатов использован прием введения алюминатов РЗЭ в матрицу из карбида кремния – дисилицида молибдена, что существенно модифицирует структуру и свойств керамики и сопровождается увеличением прочности (до 600 МПа) и трещиностойкости (до $5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) при общей пористости 0,4–1,2 % об., сохранением величины теплопроводности на уровне 70-120 Вт/(м*К);

изложены теоретические и экспериментальные результаты изучения диаграмм плавкости 30 квазибинарных и 9 квазитройных систем, что является фундаментальной основой для выбора состава и технологических параметров создания гетерофазных высокотемпературных керамических материалов. Установлен их эвтектический характер плавления, определены составы двойных и тройных эвтектик и эвтектическая

температура;

установлен факт увеличения дисперсности зерен дисилицида молибдена, карбида кремния и повышение вклада эффектов микропластической деформации по межфазным границам при введении добавок диборидов циркония (гафния) к ним;

изучено взаимодействие компонентов в системах $\text{SiC-MeB}_2\text{-MoSi}_2$ и $\text{SiC-MoSi}_2\text{-LnAl}_x\text{O}_y$, полученные на их основе керамические материалы обладают прочностью от 360 МПа до 600 МПа, высокой стойкостью к окислению и жаропрочностью.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

разработаны и внедрены технологии новых композиционных керамоматричных материалов на основе карбида кремния, дисилицида молибдена и диборидов циркония (гафния);

определены перспективы использования разработанных композиционных материалов в качестве высокотемпературных изделий, с повышенной стойкостью к окислению;

создана система практических рекомендаций по подбору основных технологических и физико-химических показателей для создания материалов карбид кремния-силицид-борид с планируемым комплексом свойств;

представлены практические рекомендации по технологии введения алюминатных добавок методом осаждения и получения керамики на основе двух- и трехкомпонентных систем с высокими показателями прочности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность результатов исследования обеспечена применением надежных аналитических методов, стандартной измерительной аппаратуры, согласованностью полученных результатов и их сопоставлением со справочными и литературными источниками;

теория основана на достоверных и проверяемых данных и в целом соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации;

идея базируется на критическом анализе отечественных и зарубежных литературных данных по тематике исследования, учете и обобщении опыта создания материалов на основе карбида кремния и дисилицида молибдена путем их химического легирования тугоплавкими боридами и алюминатами РЗЭ со структурой граната, шпинели и перовскита;

использованы известные подходы и соответствующие решаемым задачам

методы обработки и теоретического анализа экспериментальных результатов;

установлено качественное и количественное совпадение авторских результатов с результатами по близким аналогам материалов, представленными в независимых источниках по данной тематике;

использованы современные методики сбора и анализа исходной информации, методы анализа и стандартизованные методики.

Личный вклад соискателя состоит в проведении поиска и анализе литературы по тематике работы, выполнении исследований по изучению диаграмм плавкости изученных в работе систем, разработке технологии и получении опытных образцов керамическими методами, исследовании, анализе и обобщении экспериментальных данных, подготовке публикаций. Работа выполнена автором самостоятельно.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Каково практическое применение разработанных материалов? Какие материалы (изделия или образцы) были испытаны, на каких режимах?

2. Вы приводите графики зависимости теплопроводности от температуры почему происходит снижение этого параметра?

3. Вы применяете термин окалиностойкость, что под ним понимается? Что понимается под понятием окалина?

4. Что в эвтектиках так интересно для керамиков, какие особенности проявляют эвтектики бескислородных соединений, какие эффекты происходят, когда добавляются оксидные добавки (в том числе эвтектического состава)?

5. На слайде 32 при анализе усадочных кривых можно выделить 3 механизма массопереноса, каких? Какие механизмы спекания реализуются? Что происходит на 3 этапе, когда при повышении температуры усадки почти нет?

6. Для некоторых квазибинарных политермических разрезов Вы приводите узкие области возможного существования твердых растворов компонентов друг в друге, поясните почему в одних системах они есть, а в других нет?

7. На слайде 28 в последних четырех строчках таблицы приведены данные по проводимости, существенно отличающиеся от всех приведенных выше, особенно при высоких частотах. Прокомментируйте иное поведение материалов в области высоких частот. Почему 2 верхних ведут себя как диэлектрики, а два нижних как-то по-иному? Какова погрешность измерений?

8. Какой структурой и типом химической связи характеризуются алюминаты и, в частности, соединение $MgAl_2O_4$?

9. У вас отмечены изотермы поверхностей ликвидус, изотермы эвтектик на слайдах 14-16, это опытные значения, или расчетные? Прямолинейность некоторых изотерм и прямолинейность линии, соединяющей двойную эвтектику с тройной в системе $\text{SiC-B}_4\text{C-LaB}_6$ с чем связана? Это соответствует классическим понятиям о пересечении сходящихся криволинейных поверхностей? Или эти системы относятся к системам с идеальным смешением компонентов? Как построены неинвариантные линии? Могут ли они быть прямыми?

10. На слайде 17 приведены зависимости $T_{\text{эвт}}$ от $T_{\text{пл}}$ компонентов, как вводили поправки на не идеальность смешения расплавов, на основе каких термодинамических и опытных данных?

11. На слайде 12 приведены схемы диаграмм, на которых для некоторых группировок систем наблюдаются отклонения линий, исходящих от одного и того же компонента (расположены под разными углами), для некоторых линия едина и эвтектики расположены на ней в зависимости от $T_{\text{пл}}$ второго компонента, почему есть отклонения как в первом примере для систем SiC-LnB_6 , SiC-MeSi_2 ? Получается часть систем подходит под «идеальность», а часть нет?

12. Как влияет гранулометрический состав на свойства спеченных керамик? Влияние морфологии зерен компонентов можете оценить? Проводились ли эксперименты по оптимизации зернового состава с точки зрения процесса измельчения, какой зерновой состав позволяет получить максимальную плотность? Как контролировали осаждение, как не допускали образование агломератов? Как агломераты могли влиять на спекание (параметры процесса)?

13. Вы говорите о применении легких фазовых составляющих для уменьшения веса изделий, а какой величиной плотности характеризуются материалы?

14. В работе приведен целый комплекс данных по прочности материалов, а методически на каких образцах проводились измерения? Есть понятия опытные образцы, есть понятия изделия (фрагменты изделий для проведения аттестации их свойств), на каких объектах проводились измерения?

15. Вы не приводите нигде значения предела прочности при температурах более 1200 градусов Цельсия, а при более высокой температуре материалы испытывали? Какова величина предела прочности при изгибе у бескислородных керамик при $T=1400^\circ\text{C}$?

16. Как оценивали служебные характеристики в процессе старения? Какие из них? Как менялось электрическое сопротивление материалов после длительных выдержек на воздухе?

Соискатель Вихман С.В. согласился с замечаниями и ответил на задаваемые ему вопросы и привел собственную аргументацию.

1. В диссертации приведены акты об испытаниях и внедрении результатов. Испытывались оба вида разработанной керамики, и на основе тройных систем SiC-MoSi₂-ZrB₂ и систем SiC-MoSi₂ с добавками алюминатов. Проходили имитационные испытания массогабаритные имитаторы надроторных вставок (объем до 50 см³ габаритными размерами (5×7×1,5 см), седла игольчатых клапанов регуляторов газового потока, теплопоглотители газового потока. Имитировали циклы эксплуатации, время воздействия, термоудары, износостойкость (натурные испытания на стенде), ряд образцов испытывали на прочность.

2. Уменьшение величины теплопроводности связано с увеличением рассеивания теплового потока на структурных дефектах и границах фаз.

3. Под окалиностойкостью понимается сопротивление материала процессу окисления при повышенной температуре на воздухе при длительных выдержках, то есть оценивается изменение массы образца в процессе окисления и толщина окисленного слоя на поверхности материала. Под понятием окарины подразумевается образование продуктов окисления в виде оксидов.

4. Эвтектические системы интересуют с точки зрения двух моментов: первое – с точки зрения отсутствия взаимодействия между компонентами; второе – с точки зрения создания специфической структуры перемешанных между собой зерен фаз, характеризующихся мелкодисперсной структурой с развитыми подстроеными границами зерен, которая хорошо сопротивляется внешним воздействиям. Так же для всех эвтектик двойных, тройных, четверных отмечается уменьшение твердости по отношению к аддитивной величине, которое связано как с возможной микропластической деформацией, так и с изменением механизма образования трещин и их распространения, внедрению сопротивляется большой ансамбль зерен разного состава. Также достигается технологический фактор – понижение температуры появления жидкой фазы, то есть можно интенсифицировать уплотнение при сниженных температурах спекания, и происходит интенсификация диффузионных процессов – переход с поверхностного механизма в объемный и связанное с ним диффузионно-вязкое течение.

5. На начальном этапе реализуется механизм диффузионного массопереноса по поверхности зерен, он характеризуется малой усадкой; затем начинается объемная диффузия и переукладка зерен, далее интенсивное изменение размеров спекающегося объекта в условиях пластической деформации (при введенных двойных оксидных

связок) и объемный массоперенос в твердой фазе, параллельно при появлении жидкости происходит ускоренное уплотнение по жидкофазному механизму спекания, проскальзывание зерен, их переупаковка, заполнение пустот жидкостью. Затем на третьем этапе усадка замедляется, система выходит на так называемое спекшееся состояние, при котором происходит рост зерна за счет рекристаллизации.

6. Часть компонентов растворяется ограниченно друг в друге в твердом состоянии при повышенной температуре, это связано с близостью их ионных радиусов и близостью структуры фаз, образуются твердые растворы замещения, но такое растворение ограничено. Для ряда систем, где разница ионных радиусов велика и по структуре материалы относятся к разным сингониями, растворение инструментальными методами РЭМ и РФА не фиксируется, хотя не значит, что его нет.

7. В указанных строках речь идет о материалах, полученных при введении оксидной связки методом обратного осаждения на поверхности полупроводникового SiC и проводящего дисилицида молибдена, при этом формируется специфическая структура с более перекрытыми контактами проводящих фаз, в отличие от данных приведенных вверху таблицы; так же в условиях повышенных частот по разному с точки зрения проводимости проявляют себя не только диэлектрики, но и проводящий металлоподобный дисилицид и полупроводниковый карбид кремния. Да, погрешность измерения не представлена, методика – двухзондовый метод, испытания проводили на 10 образцах для каждого состава.

8. Моноалюминаты РЗЭ характеризуются перовскитовой структурой. Среди исследованных соединений можно выделить иттрий-алюминиевый гранат и алюмомагниевою шпинель, представляющие собой сложные оксиды с соответствующей структурой.

9. На слайдах 14-16 приведены расчетные значения изотерм ликвидус. Прямолинейность расчетных изотерм связана с моделью смешения идеальных растворов, линии соприкосновения поверхностей ликвидуса, соединяющей двойную эвтектику с тройной в системе SiC-B₄C-LaB₆, не совсем прямолинейны, они прямыми быть не могут, компоненты не могут смешиваться идеально, в данном случае влияет масштаб приведенных рисунков, и фактор применяемой модели расчета.

10. Поправки (слайд 17) вводили на основе опубликованных опытных данных, через косвенный расчет теплоты смешения, определенной на основе термодинамических уравнений, которые аппроксимируют данные, полученные по теплоемкости, энтальпии и энтропии плавления для высокотемпературных фаз, работы Болгара, Богомола и др. Нонвариантные кривые по нескольким точкам проверяли в

результате прямого измерения температуры плавления и концентрации компонентов.

11. Да, данные слайда 12 можно трактовать так, что ряд систем, особенно со значительным отличием компонентов по структуре и плотности, можно относить к регулярным, а часть приближаются к модели «идеальных» расплавов. Да, факт расслоения в жидком состоянии фиксируется, с замечанием, что это необходимо учитывать, согласен.

12. Гранулометрический состав компонентов и до спекания, и в спеченном состоянии определяет структурочувствительные свойства материала. Чем меньше размер фазовых составляющих, тем выше плотность и предел прочности. До спекания, то есть на стадии приготовления, при помоле и осаждении, гранулометрический состав контролировали в финальной стадии соответствующего технологического передела. При осаждении получали бимодальное распределение компонентов по размеру с максимумами при 0,3-0,5 мкм и 2-4 мкм соответственно. Возможную агломерацию продуктов осаждения нивелировали обязательным помолом дегидратированного продукта в атриторе. Зерно получали осколочной формы со скругленными краями после обработки в атриторе, за счет большого вклада истирающей составляющей. Приведенный в примере бимодальный состав давал лучшее уплотнение. Осаждение проводили быстрое в разбавленной суспензии, чтобы минимизировать рост зерен гидроксидов.

13. Кажущаяся плотность материалов лежит в диапазоне значений от 4,8 до 6,8 г/см³.

14. Измерения проводили как на гостированных образцах при нормальных условиях (шлифовка и фаски), так и без механической обработки в экспериментах по определению высокотемпературной прочности. Материалы с добавками алюминатов тестировали при $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, все данные приведены на слайде 26, отмечено резкое падение прочности, связанное с деформацией алюминатов и размягчением дисилицида молибдена.

15. Предел прочности при изгибе у бескислородных керамик при $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ определяли только у лучших материалов, отмечено его снижение примерно в 1,5–2 раза, по отношению к нормальным условиям до значений 200-250 МПа, что выше, чем у материалов с введением алюминатов не менее, чем на 100 МПа.

16. После длительных испытаний на окалинотойкость исследовали остаточную прочность материалов со стабильным защитным покрытием, ее величина составила 90 МПа, также измерили проводимость, для материалов с хорошей окалинотойкостью она оставалась на том же уровне, что и у спеченных материалов

до испытаний. На образцах с сильно окисленной поверхностью электропроводность после 120 часов окисления не определяли.

Диссертация Вихмана Сергея Валерьевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, имеющую значительную научную и практическую ценность в части рационального подбора состава и способа получения функциональных керамических бескислородных композиционных материалов, полностью соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями).

На заседании 09 октября 2024 года диссертационный совет принял решение за разработку новых научно-обоснованных технических и технологических решений, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области керамических композиционных высокотемпературных материалов с широкой областью применения, вносящее значительный вклад в развитие материаловедения и технологии высокотемпературных окалиностойких керамических композитов, присудить Вихману С.В. ученую степень доктора технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета



Шевчик Андрей Павлович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Воронков Михаил Евгеньевич

09 октября 2024 года