

## Отзыв

официального оппонента, доктора химических наук Баньковской Инны Борисовны на диссертацию Вихмана Сергея Валерьевича «Системы на основе тугоплавких соединений как основа новых керамических материалов для экстремальных условий эксплуатации», представленной на соискание учёной степени доктора технических наукпо специальности 2.6.14.

Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность темы исследования. Разработка физико-химических основ композиционных материалов с применением тугоплавких веществ различной химической природы основана на изучении взаимодействия и построении диаграмм состояния квазибинарных и квазитройных систем с участием карбидов, боридов, нитридов, силицидов переходных металлов, ковалентных карбидов кремния и бора, нитридов алюминия и кремния и т.д. С конца 60-х годов 20 века указанные исследования проводятся Санкт-Петербургской материаловедческой научной школой СПбГТИ (ТУ), возглавляемой С.С. Орданьяном. Они применение нашли широкое современном материаловедении, в частности, при создании большой группы гетерофазных регулируемыми структурой свойствами, спеченных композитов C применяемыми для конкретных целевых назначений.

Применение карбида кремния совместно co сверхвысокотемпературными боридами, карбидами и силицидами, позволяет повысить жаро- и окалиностойкость, и жаропрочность конструктивных элементов, выполняемых из гетерофазных керамических композиционных материалов. Автором диссертации предложен подход многокомпонентных материалов, основанный на фундаментальном принципе их химической совместимости в широком интервале температур, который необходимое сочетание свойств и позволяет реализовать характеристик проектируемого материала. Изучение квазидвойных квазитройных систем, и отработка технологических приемов получения

спеченной керамики на их основе, является актуальной научной задачей, решение которой обеспечивает создание новых жаростойких и жаропрочных материалов.

Также решена актуальная проблема повышения окалиностойкости разработанных материалов на основе карбида кремния и дисилицида молибдена, за счет введения функциональных добавок, на основе которых insitu синтезированы алюминаты РЗЭ и их комбинации, и проведено исследование взаимодействия этих компонентов с основой, с целью выбора совместимых с SiC и MoSi<sub>2</sub> в широком интервале температур комбинаций алюминатов РЗЭ, характеризующихся эвтектическим характером плавления и температурой плавления, лежащей в интервале 1600-1850 °C. Это позволило регулировать, как технологические параметры получения материалов, так и обеспечить керамическому материалу требуемые характеристики для разных условий эксплуатации.

Теоретическое значение полученных результатов работы состоит в экспериментальном расширении базовых знаний о строении диаграмм состояния 30 квазибинарных и 9 квазитройных систем, что является фундаментальной основой для выбора состава и технологических параметров создания гетерофазных высокотемпературных керамических материалов на основе карбида кремния и комбинаций металлоподобных боридов с дисилицидами. Такие материалы C технологически регулируемыми параметрами структурных элементов, позволяют получать широкий спектр служебных структурочувствительных свойств. Определение минимальных температур появления жидкости в исследованных системах (в том числе установление факта заметного понижения температуры появления жидкой фазы) позволяет закладывать технологические режимы получения широкого спектра материалов на основе этих систем. На основе систем с тугоплавкими бескислородными соединениями, автором обоснован подход к решению задачи получения высокотемпературных материалов, с расширенными технологическими возможностями управления их структурой при спекании за счет ускорения диффузионного массопереноса с одной стороны, и существенного удлинения путей диффузионного переноса за счет взаимного экранирования частицами иной природы.

## Практическая значимость результатов работы:

- 1. С практической точки зрения полученные данные о строении систем позволяют сформировать технологический подход к созданию большой группы жаростойких электропроводных керамик для применения в широком диапазоне температур 800÷1800 °C, материалов с высокотемпературной термоэмиссией, износостойких и радиационностойких, керамик конструкционного назначения, как в виде объемных материалов, так и в виде керамических покрытий.
- 2. Отработана относительно простая технология алюминатных добавок, модифицирующих структуру и свойства высокотемпературных керамик из дисилицида молибдена или композитов SiC-MoSi<sub>2</sub>, получаемых синтезом *in*situ при вторичной консолидации компонентов из смесей порошков оксидов РЗЭ и оксида алюминия или осаждением гидроксидов из растворов неорганических солей с различным стехиометрическим соотношением компонентов. Предложенные и запатентованные способы позволяют получать материалы с повышенной окалиностойкостью, за счет формирования на поверхности высоковязких пленок стеклофазы и слоя силикатов РЗЭ вместе со стеклофазой защищающего материал от окисления. Достигнутый комплекс теплофизических физико-механических И свойств разработанных материалов, а также их уровень при температурах 500-1500°C, позволяет успешно применить их как для производства нагревательных элементов, так и в качестве высокотемпературных конструкционных изделий.
- 3. Разработанная технология материалов на основе порошков (гафния) высокотемпературных диборидов циркония C дисилицидом молибдена карбидом кремния, И достигнутые И показатели коэффициента высокотемпературной прочности, теплопроводности,

термического расширения, окалиностойкости позволяют предложить их для изготовления высоконагруженных деталей, применяемых в высокотемпературных узлах аэрокосмических аппаратов.

4. Применение предложенных подходов в сочетании с технологией высокотемпературных керамик на основе боридов, силицидов и карбида проектировать большой спектр керамических кремния позволяет функциональных материалов, обладающих повышенным комплексом физикосвойств, механических теплофизических отличающихся И износостойкостью и окалиностойкостью за счет организации правильно подобранного не изменяющегося при контактном взаимодействии между зернами фазового состава. А также предложить материалы с высоким содержанием боридного компонента для применения в ядерной энергетике.

Следует отметить, что наряду с расширением теоретической базы проектирования высокотемпературных композитов, диссертационная работа имеет выраженный прикладной характер и практическое значение для производства современных композитов на основе карбида кремния. В подтверждение данного аспекта в приложениях А и Б к диссертации, приведены протоколы испытаний разработанных материалов. Разработанные в диссертации технологии защищены патентными документами Российской Федерации. Ряд результатов являются чрезвычайно перспективными для использования в производстве, также следует отметить междисциплинарное значение представленных в диссертационной работе результатов.

**Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации.** Автореферат диссертации полностью соответствует содержанию диссертации.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов диссертационного исследования основывается на использовании современных методов физико-химического анализа и механических испытаний. В основе приведенного диссертационного исследования содержится 35 публикаций в ведущих научно-технических журналах по профилю исследования

из Перечня рецензируемых научных изданий (категории К-1 и К-2) или индексируемых международными базами данных WoS и Scopus (квартили 2-3), перечень которых определен в соответствии с рекомендациями ВАК, 2 патентов и заявки РФ на изобретения, и обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях - более 20 тезисов докладов.

## Замечания по диссертации и автореферату

- 1. В аналитическом обзоре автор уделил избыточное внимание боридным УВТКМ, армированным филаментными структурными элементами (углеродными волокнами).
- 2. В главе 5 при изучении продуктов окисления композиционных материалов на основе карбида кремния и дисилицида молибдена с добавками алюминатов РЗЭ не приведены данные о составе стекла на поверхности материалов.
- 3. Следует более четко сформулировать влияние полиморфизма оксидов гафния и циркония, образовавшихся в окисленных поверхностных слоях композиционных керамических материалов на основе тройных систем MoSi<sub>2</sub>–SiC–Zr(Hf)B<sub>2</sub>, на их окалиностойкость и высокотемпературную прочность на воздухе.

Указанные замечания не снижают положительного впечатления от представленной на оппонирование работы.

Заключение. Диссертация «Системы на основе тугоплавких соединений, как основа новых керамических материалов для экстремальных условий эксплуатации» является завершённой научно-квалификационной работой, изложенные в ней новые технические, технологические подходы проектирования многокомпонентных керамических материалов на основе эвтектических систем позволяют решить важную для аэрокосмической отрасли технологическую задачу создание нового класса высокотемпературных материалов и изделий на их основе, что в свою очередь можно квалифицировать как значимое научное достижение,

обладающее весомым вкладом в развитие технологии керамических композитов.

По актуальности темы, области исследования, научной и практической значимости полученных результатов, объему предоставленного материала и его новизне диссертация соответствует требованиям, установленным в пунктах 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями). Считаю, что автор Вихман Сергей Валерьевич заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Выражаю согласие на включение в аттестационное дело и дальнейшую обработку моих персональных данных, необходимых для процедуры защиты диссертации Вихмана Сергея Валерьевича.

Доктор химических наук по		Баньковская
специальности 1.4.4. Физическая		Инна
химия, доцент, ведущий научный	Tauch	Готивория
сотрудник лаборатории	Siencore	Борисовна
кремнийорганических соединений и		- 44 -
материалов федерального	Подпись Банена	berois C.B.
государственного бюджетного	удостоверяю	
учреждения науки Ордена Трудового	В З тепьский чет	
Красного Знамени Институт химии	Barenyionuli	
силикатов им. И.В. Гребенщикова	обленом капров	О.В. Круглова
Российской академии наук	Kalibos Social Resident	
	1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. адм. Макарова, д. 2; тел.: +7(812) 328-07-02; E-mail: ichsran@isc.nw.ru