

Отзыв

официального оппонента, доктора технических наук Чернявского Андрея Станиславовича 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 наук по специальности 2.6.14.

Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация С.В. Вихмана посвящена созданию жаропрочных жаростойких композиционных керамических материалов на основе боридов, карбидов, силицидов, сложных оксидов d- и f-металлов и ковалентных карбидов и нитридов бора и кремния. Предложенный автором подход к разработке высокотемпературных материалов основывается на подборе компонентов с уникальными свойствами двух-, трёх- и более фазной керамики таким образом, чтобы каждая фаза придавала композиционному материалу особые свойства пропорционально своему объёмному содержанию. Результаты проведенной автором работы открывают возможность для создания большой группы объемных керамических материалов и покрытий: жаростойких электропроводных материалов, работающих в интервале температур $800 \div 1800$ °С, материалов с высокотемпературной термоэмиссией, износостойкой и радиационностойкой керамики конструкционного назначения, высокотемпературных нагревательных элементов, высоконагруженных деталей высокотемпературных узлов аэрокосмических аппаратов, материалов оболочек ТВЭЛов и поглотителей нейтронов. В контексте развития промышленности, ставящей новые задачи по созданию конструкционных материалов, разработаны научно-технические подходы, заключающиеся в целенаправленном технологическом управлении составом и свойствами материалов на основе систем $\text{MoSi}_2\text{--SiC--MeB}_2$ и $\text{MoSi}_2\text{--SiC--Me}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, которые позволяют проектировать большой спектр керамических

функциональных материалов, обладающих повышенным уровнем физико-механических и теплофизических свойств в том числе при температурах выше $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, отличающихся высокой износостойкостью и окалинотойкостью за счет организации рационально подобранного, не изменяющегося при контактном взаимодействии между зернами фазового состава.

Для установления степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе, необходимо кратко проанализировать содержание диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, библиографического списка и приложений. Объём диссертации составляет 335 страниц, она содержит 184 рисунка, 61 таблицу и список цитируемой литературы (458 ссылок). Структура диссертации является традиционной и соответствует требованиям, установленным ВАК России.

Во введении сформулированы актуальность, основная цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения, степень разработанности темы исследования, методология и методы исследования.

Глава 1 диссертации представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены основные подходы формирования керамики с необходимыми свойствами. проведен обзор научно-технической литературы, содержащей сведения о строении известных двойных и квазитройных систем на основе карбида кремния, карбида бора и диборидов, описана квазибинарность разрезов в тройных системах $\text{Me}^{\text{d}}\text{--C--Si}$, $\text{Me}^{\text{d}}\text{--B--Si}$. Отмечен перспективный способ улучшения эксплуатационных характеристик материалов на основе боридов за счет добавления SiC , MeC и MeSi_2 , что позволит улучшить стойкость керамики на основе $\text{HfB}_2(\text{ZrB}_2)$ к окислению при высоких температурах. На основе проведённого анализа сделано заключение о принципах создания и технологии высокотемпературной и ультравысокотемпературной композиционной керамики.

В рамках главы 2 приведено описание оборудования и материалов, используемых в научном исследовании. Описаны методики анализа структурных и функциональных характеристик, свойств изготовленных образцов.

В главе 3 диссертационной работы приведены результаты исследований 30 квазибинарных систем на основе тугоплавких ковалентных соединений: $\text{SiC}-\text{Me}_x\text{B}_y$, $\text{SiC}-\text{MeC}$, $\text{SiC}-\text{MeSi}_2$, $\text{MeB}_2-\text{MeSi}_2$, $\text{MeC}-\text{MeSi}_2$, $\text{B}_4\text{C}-\text{Me}_x\text{B}_y$ как граничные для соответствующих тройных систем. Указанные разрезы представлены в виде сечений тетраэдра, в вершинах которого расположены отдельные элементы: $\text{Me}-\text{C}-\text{B}-\text{Si}$. На основании анализа полученных результатов, представленных в виде графических схем, выявлена взаимосвязь между температурами плавления компонентов и концентрацией компонентов в эвтектике.

В главе 4 приведены результаты исследований квазитройных систем на основе тугоплавких соединений. Предварительное моделирование поверхностей ликвидуса и определение координат тройных эвтектик проведено на основании модели смешения идеальных растворов с введением поправок на собственные экспериментальные данные о строении двойных граничных систем. Опираясь на полученные расчетные данные были выбраны составы для исследования взаимодействия между компонентами и определения температур плавления в различных областях тройной системы. Полученные данные позволили провести сравнение модельного расчета координат и температур эвтектик тройных систем с определенными экспериментально.

В главе 5 диссертационного исследования был осуществлен подбор оксидных добавок-модификаторов к керамике на основе дисилицида молибдена и композиционных материалов в системе карбид кремния–дисилицид молибдена. Осуществлен синтез керамики методами свободного спекания и горячего прессования. Для каждого из методов определены температуры начала протекания процесса собирательной рекристаллизации,

исследованы добавки, препятствующие росту зерен. Исследованы физико-механические характеристики синтезированных образцов, определены КЛТР, окалинотойкость, теплопроводность, описан процесс формирования защитных покрытий на $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$, охарактеризованы электрические свойства материалов, состоящих из смесей $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ и осажденных алюминатов различного состава.

В главе 6 разработаны подходы к получению окалинотойких материалов на основе MoSi_2 с добавлением армирующих частиц SiC и TiB_2 (ZrB_2 , HfB_2) методом твердофазного спекания, изучена структура и свойства полученных композитов.

На основе анализа работы можно сказать, что сформулированные в диссертации положения, выводы и рекомендации являются полностью научно обоснованными, базируются на объемном проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных физико-химических методов исследования.

Актуальность темы исследования заключается в создании новых типов высокотемпературных материалов, предназначенных для службы в окислительной среде при температурах 1200–1600 °С и связана с решением задач по минимизации их веса за счет введения компонентов, характеризующихся пониженными значениями плотности, в частности применением карбида кремния, повышения жаро- и окалинотойкости, и жаропрочности конструктивных элементов горячего тракта турбинной группы, кромочных и сопловых материалов, что в свою очередь невозможно без применения сверхвысокотемпературных боридов, карбидов и силицидов.

В диссертации предложен подход к разработке многокомпонентных материалов, основанный на фундаментальном принципе их химической совместимости в широком интервале температур. Разработка технологии двух- и трехкомпонентных высокодисперсных керамических материалов – моделей эвтектик грубого конгломерата, созданных на основе тройных эвтектических систем, в которых каждый компонент вносит свой

парциальный вклад в свойства композита, позволяет реализовать необходимое сочетание свойств и служебных характеристик, является актуальной научной задачей, решение которой обеспечит интенсификацию стратегически важных разработок новых жаростойких и жаропрочных материалов.

В работе решена актуальная задача подбора компонентов для синтеза сложных оксидов, целенаправленно вовлекаемых в создание планируемого материала на основе системы SiC-MoSi_2 , а также исследовано взаимодействие этих компонентов с основой с целью выбора таковых по принципу совместимости в широком интервале температур. Это позволило в керамическом материале на основе системы $\text{SiC} - \text{MoSi}_2$ синтезировать сложные оксиды и их комбинации, в том числе на основе оксидов редкоземельных элементов, позволяющие регулировать как технологические параметры создания самих материалов, так и их свойства с целью обеспечения требуемых характеристик для разных условий эксплуатации. Актуальность выбранной темы исследования подтверждена реализацией автором ряда научных проектов.

Теоретическое значение полученных результатов работы состоит в расширении базовых знаний о строении диаграмм состояния 30 квазибинарных и 9 квазитройных систем, и установлении температурных границ сосуществования компонентов в них, что является фундаментальной основой для выбора состава и технологических параметров создания гетерофазных высокотемпературных керамик на основе карбида кремния и комбинаций металлоподобных боридов, карбидов и силицидов с широким спектром структурных характеристик, а также связанных с ними структурочувствительных свойств. Полученная экспериментальная информация о многокомпонентных эвтектических системах позволяет не только оптимизировать выбор состава материалов, но и использовать фактор понижения температуры вследствие появления жидкой фазы. При выборе технологических режимов получения керамических материалов с заданными

свойствами расширяется возможность управления структурой спекаемых материалов, контроля процесса собирательной рекристаллизации за счет взаимного экранирования роста частиц в связи с существенным удлинением пути диффузионного переноса вещества по поверхности частиц иной природы.

Практическая значимость результатов работы:

1. Полученные данные о строении систем открывают перспективы создания большой группы жаростойких электропроводных керамических материалов для применения в широком интервале температур 800÷1800 °С, материалов с высокотемпературной термоэмиссией, износостойкой и радиационностойкой керамики конструкционного назначения как в виде объемных материалов, так и в виде керамических покрытий.
2. Разработана технология алюминатных добавок, модифицирующих структуру и свойства высокотемпературных керамик из дисилицида молибдена или композитов SiC-MoSi_2 , 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 подходы позволяют создавать материалы с повышенной окалинотойкостью за счет формирования на поверхности высоковязких пленок стеклофазы и слоя силикатов РЗЭ вместе со стеклофазой, защищающего материал от окисления на границе с карбидно-силицидной не окисленной поверхностью основного материала. Достигнутый комплекс физико-механических и теплофизических свойств разработанных материалов, а также их уровень при температурах 500-1500°С, позволяет успешно применить их как в качестве высокотемпературных конструкционных изделий, так и для производства нагревательных элементов.
3. Полученные в работе результаты по отработке технологии материалов на основе порошковых смесей высокотемпературных диборидов циркония

(гафния) с дисилицидом молибдена и карбидом кремния, и определенные для них характеристики высокотемпературной прочности, теплопроводности, коэффициента термического расширения, окислостойкости позволяют предложить их для изготовления высоконагруженных деталей, применяемых в высокотемпературных узлах аэрокосмических аппаратов.

4. Применение предложенных подходов в сочетании с технологией высокотемпературной керамики на основе боридов, силицидов и карбида кремния позволяет проектировать большой спектр керамических функциональных материалов, обладающих повышенным комплексом физико-механических и теплофизических свойств, отличающихся высокой износостойкостью и окислостойкостью за счет организации правильно подобранного не изменяющегося при контактном взаимодействии между зернами фазового состава, а также предложить их для применения в ядерной энергетике в качестве оболочки ТВЭЛов, поглотителей нейтронов.

Таким образом диссертационная работа имеет выраженный прикладной характер и практическое значение в производстве современных композитов на основе карбида кремния. Разработанные в диссертации технологии защищены патентными документами Российской Федерации.

Полученные в диссертации результаты могут быть рекомендованы и полезны для научно-исследовательских учреждений и промышленных предприятий, занимающихся интенсивным изучением, внедрением, изготовлением керамических изделий. Результаты диссертационной работы «Системы на основе тугоплавких соединений как основа новых керамических материалов для экстремальных условий эксплуатации» могут быть использованы в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», АО ВНИИХТ ГК Росатом, ИСМАН им. А.Г. Мержанова РАН, АО "СХК", АО "ВНИИНМ", АО "ГНЦ НИИАР", в учебных заведениях для выполнения научных работ и для внедрения в учебный процесс при подготовке студентов по направлениям неорганической химии, физической химии и химической технологии в ВУЗах страны: МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева,

НИТУ МИСИС, МГТУ им. Н.Э. Баумана, МФТИ, НИЯУ МИФИ, МИСиС (Москва); СПбГУ (Санкт-Петербург); ТулГУ (Тула); УГАТУ, УУНИТ (Уфа); ИГУ (Иркутск); ВГУ, ВГПУ (Воронеж); КФУ (Казань) и др.

Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации.

Автореферат диссертации полностью соответствует содержанию диссертации и отражают ее суть.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов диссертационного исследования основывается на использовании современных методов физико-химического анализа и механических испытаний, обеспечивается согласованностью полученных данных между собой и с известными данными других исследователей, их публикацией в ведущих научно-технических журналах по профилю исследования и обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях. По результатам исследования опубликовано 35 статей в журналах, из Перечня рецензируемых научных изданий (категории К-1 и К-2) или индексируемых международными базами данных WoS и Scopus (квартили 1-3), перечень которых определен в соответствии с рекомендациями ВАК, 2 патентов и заявки РФ на изобретения, более 20 тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Замечания по диссертации и автореферату

1. В обзоре литературы по теме диссертации (глава 1) автор значительное внимание уделил влиянию морфологии фаз на свойства композиционных материалов на основе боридов и карбида кремния. Однако, в экспериментальной части работы этот аспект недостаточно проработан.

2. В третьей главе диссертационной работы при описании двойных политермических разрезов используется понятие "температура разрыва" образца. Физический смысл данных температур недостаточно раскрыт при их интерпретации. Вместе с тем указанный параметр, безусловно, имеет большое практическое значение, хотя и является нетрадиционным.

3. В главе 6 и соответствующем разделе автореферата значительный массив данных приведён в виде таблиц (стр. 249, 250). В резюмирующей части автор выделяет составы, обладающие наилучшими показателями механических и теплофизических свойств. Однако, отсутствует обобщение указанных данных с точки зрения влияния концентрации отдельных компонентов. На мой взгляд, более удачной формой изложения было бы представление концентрационных зависимостей физических параметров.

4. В своей работе автор широко использует аббревиатуры, например УВТК (Ultra-High Temperature Ceramics – UHTCs), УВТМ, УВТК с керамической матрицей – УВТККМ. При этом не представлен отдельный список расшифровки используемых аббревиатур, что при ознакомлении с работой создает некоторое неудобство для читателя.

Указанные замечания не затрагивают существа работы и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных, научную значимость и корректность сделанных выводов диссертационной работы С.В. Вихмана.

Заключение. Диссертация «Системы на основе тугоплавких соединений, как основа новых керамических материалов для экстремальных условий эксплуатации» является завершённой научно квалификационной работой, содержащей комплекс материаловедческих исследований, направленных на изучение взаимодействия фаз в многокомпонентных материалах, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, приносящее значительный вклад в развитие науки в области химической технологии тугоплавких материалов и материаловедения. По актуальности темы, области исследования, научной и практической значимости полученных результатов, объёму предоставленного материала и его новизне диссертация, соответствует требованиям паспорта научной специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов (технические науки).

Представленная на оппонирование диссертация соответствует критериям, установленным в пунктах 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), а ее 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 технических наук (специальность 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), ведущий научный сотрудник лаборатории новых технологий металлических и керамических материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)



Чернявский Андрей Станиславович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, тел.: +7(499) 135-2060, imet@imet.ac.ru

Подпись Чернявского А.С. удостоверяю:
Учёный секретарь ИМЕТ РАН
Р.Т.Н.

