

Отзыв

официального оппонента, доктора технических наук **Геращенко Дмитрия Анатольевича**, 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

Материалы на основе карбида кремния обладают уникальными свойствами: высокая прочность при изгибе, высокая твердость по Виккерсу, низкая плотность, низкий ТКЛР, стойкость к агрессивным средам и истирающим воздействиям. Карбидокремниевые материалы широко применяют во многих областях промышленности в качестве деталей машин и элементов установок, нагревательных элементов, абразивных элементов, режущих инструментов. Исследования в области разработки многокомпонентных ультравысокотемпературных материалов в системах карбид кремния – тугоплавкий борид, карбид, силицид как с применением добавок углеродных и(или) карбидокремниевых волокон, так и без них активно ведутся уже много лет, однако многие проблемы так и не нашли решения. В связи с этим поставленная автором цель диссертационной работы: разработка основ проектирования многокомпонентных материалов, построенная на фундаментальном принципе их химической совместимости в широком интервале температур, при реализации в проектируемом материале оптимизированной структуры и заданного комплекса свойств и служебных характеристик приобретает крайне актуальное значение. Соответственно изучение квазидвойных и 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.

Анализ содержания диссертации

На отзыв представлена диссертация общим объемом 335 страниц, содержит 184 рисунка, 61 таблицу, 458 литературных источников. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, библиографического списка и приложений.

Во введении обсуждается актуальность темы исследования диссертационной работы, сформулирована цель и задачи, представлена научная новизна и практическая значимость результатов работы.

В первой главе приведен обзор литературы по теме исследования. В нем представлен анализ источников, где рассмотрены результаты исследований керамических материалов на основе карбида кремния, боридов переходных металлов, силицидов молибдена особенностях получения керамических материалов на их основе, свойствах и областях применения.

Во второй главе приведены характеристики исходных компонентов, описание методик структурного и фазового анализа, измерение свойств керамических материалов.

В третьей главе автором проведено исследование политермических разрезов с участием высокотемпературных бескислородных соединений 30-ти квазибинарных систем на основе тугоплавких ковалентных соединений: SiC-MeB_2 , $\text{SiC-MeB}_{2,5}$, SiC-MeB_6 , SiC-MeC , SiC-MeSi_2 , $\text{MeB}_2\text{-MeSi}_2$, MeC-MeSi_2 , $\text{B}_4\text{C-Me}_x\text{B}_y$. Установлено, что указанные квазибинарные политермические разрезы SiC-LnB_6 , $\text{SiC-W}_2\text{B}_5$, SiC-MeSi_2 , $\text{MoSi}_2\text{-MeB}_2$, $\text{WSi}_2\text{-MeB}_2$, $\text{MeSi}_2\text{-MeC}$, $\text{B}_4\text{C-LnB}_6$, $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ описываются эвтектическими диаграммами состояния без существенного растворения компонентов друг в друге.

В четвертой главе автором диссертационной работы приведены результаты исследований 9 квазитройных систем на основе тугоплавких соединений. Предварительное моделирование поверхностей ликвидуса и определение координат тройных эвтектик проведено на основании модели смешения идеальных растворов. Полученный массив экспериментальных данных из третьей главы был использован автором в качестве граничных условий и поправок для моделирования поверхностей ликвидуса и поиска неинвариантных точек в трехкомпонентных системах $\text{SiC-B}_4\text{C-Me}_x\text{B}_y$, $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-Me}_x\text{B}_y$ и $\text{SiC-Mo(W)Si}_2\text{-Me}^d\text{B}_2$.

Экспериментальное определение состава тройных эвтектик и температуры их плавления продемонстрировало известную закономерность, ранее установленную для квазибинарных систем: с уменьшением $T_{\text{пл}}$ компонентов, изученных в данных рядах систем $T_{\text{эвт}}$ также снижается, а состав тройной эвтектики сдвигается в сторону легкоплавкого компонента или наиболее низкотемпературной двойной эвтектики.

Пятая глава диссертационного исследования посвящена подбору оксидных добавок-модификаторов (алюминатов редкоземельных элементов, их смесей, алюмомагнезиальной шпинели и ее смесей с иттрийалюминиевым гранатом) к керамике на основе дисилицида молибдена и композиционных материалов в системе карбид кремния–дисилицид молибдена. Отработаны технологические приемы введения добавок, позволившие при соответствующих режимах спекания получать высокоплотную керамику на основе тугоплавких силицидов и карбида кремния без применения дополнительных способов уплотнения. Вторым важным технологическим преимуществом стало повышение сопротивляемости материала окислению. Установлены физико-химические закономерности получения сложных добавок алюминатов заданного химического состава, формируемых *in-situ* при спекании керамики из дисилицидом молибдена и его смесей с карбидом кремния. Автором разработаны подходы к получению керамик в системе SiC-MoSi_2 с добавками 15 об. % двухфазных алюминатов РЗЭ, позволяющие получать керамику, обладающую высокими параметрами жаростойкости и жаропрочности. Достигнутый уровень электрофизических и теплофизических характеристик материалов, а также их высокотемпературная прочность и окалинотойкость позволяют рекомендовать

их для производства высокотемпературных конструкционных изделий и нагревательных элементов).

В шестой главе разработаны подходы к получению окалиностойких 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. Проведены исследования структуры, комплекса физико-механических и теплофизических свойств в интервале температур до 1400°C , кинетика и состав продуктов окисления, окалиностойкость на воздухе при 1400°C и экспозиции 120 часов, позволяющие планировать состав и служебные характеристики разрабатываемых материалов с учётом предполагаемого метода компактирования и температурного диапазона эксплуатации керамики. На примере материалов в системах $\text{MoSi}_2\text{--SiC--ZrB}_2$ и $\text{MoSi}_2\text{--SiC--HfB}_2$ отработаны режимы вторичной консолидации спеканием без приложения давления, которые позволяют получить плотные материалы с содержанием карбида кремния не более 60 %, установлена тенденция к улучшению механических свойств и термомеханических характеристик с увеличением объемной доли боридного компонента. Для отдельных составов установлено увеличение предела прочности при температуре 1200°C относительно значений при комнатной температуре.

Достоверность материалов, изложенных в диссертации Вихмана С.В., подтверждается экспериментальными результатами измерения механических, теплофизических и физико-химических свойств (прочность при изгибе, модуль упругости, термический коэффициент линейного термического расширения, твердость, теплопроводность, плотность), полученных на аттестованном современном оборудовании, и согласованностью с результатами, полученными и опубликованными другими авторами в области разработки и исследования карбидокремниевых композиционных материалов.

Работа проведена в рамках стандартных и специализированных методик. При ее проведении широко использовались современные аналитические методы. Достоверность результатов исследований подтверждается значительным объемом экспериментальных данных, согласующихся с теоретическим обоснованием основных направлений работы, а также соответствием опытно-промышленных испытаний с данными лабораторных исследований.

Все главы диссертации завершаются логическими выводами, которые обобщены в разделе «Закключение». Полученные результаты не противоречат известным теоретическим положениям в области химической технологии силикатных материалов и результатам исследований других авторов. Следует отметить системный подход к изучению темы, что находит отражение в структуре работы, методологии и последовательности выполнения исследований.

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в работе, подкреплена обсуждением полученных результатов на международных и российских

конференциях (более 20 публикаций). Результаты работы представлены в 35 научных статьях в российских и зарубежных изданиях, рекомендованных ВАК и рецензируемых WoS, Scopus и РИНЦ, 2 патентах РФ и заявке.

Научная новизна диссертационной работы Вихмана С.В.. заключается в том, что:

1. Установлен вид 30 двойных квазибинарных ниже температуры разложения карбида кремния политермических разрезов, определены температуры и координаты эвтектик в двойных системах $\text{SiC-Me}_x\text{B}_y$, SiC-MeSi_2 , $\text{MeB}_2\text{-MeSi}_2$, MeC-MeSi_2 , $\text{W}_2\text{B}_5\text{-LaB}_6$, $\text{W}_2\text{B}_5\text{-Me}^{\text{IV-V}}\text{C}$.

2. Впервые определены минимальные температуры плавления и координаты тройных эвтектик для 9 квазитройных систем $\text{SiC-B}_4\text{C-LaB}_6$, $\text{SiC-B}_4\text{C-GdB}_6$, $\text{SiC-B}_4\text{C-W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC-B}_4\text{C-CrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$, $\text{SiC-LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-HfB}_2$, на основе которых возможно создание функциональных высокотемпературных материалов конструкционного, износостойкого, термоэмиссионного и электротехнического назначения.

3. Установленные корреляции между температурами плавления индивидуальных компонентов и температурами двойных и тройных эвтектик позволяют адекватно рассчитать параметры эвтектик для неизученных систем-аналогов. Показано, что сдвиг опытных значений координат эвтектик и превышение температуры плавления над расчетной величиной определяется как факторами локальных отклонений от стехиометрического отношения компонентов, так и отсутствием в модели смешения идеальных растворов учета реологического поведения разноплотных компонентов расплава.

4. Дифференциальным термоанализом и натурными испытаниями получен массив данных о термодинамической и термомеханической совместимости аллюминатов РЗЭ и их комбинаций с компонентами системы SiC-MoSi_2 при температурах от 1450 до 1900 °С, позволяющий планировать состав и служебные характеристики разрабатываемых материалов с учётом предполагаемого метода компактирования и температурного диапазона эксплуатации керамики.

5. Разработаны подходы к получению аллюминатных фаз заданного химического состава синтезом из оксидных порошковых смесей и осажденных смесей гидроксидов на поверхности зерен карбида кремния и дисилицида молибдена при вторичной консолидации (спекании) керамики, позволяющие получать керамику, обладающую высокими параметрами жаростойкости и жаропрочности. Технология включает в себя совместный помол, формование полусухим прессованием и термообработку методом свободного спекания при $T = 1700\text{--}1850$ °С в вакууме, либо горячее прессование для получения керамических материалов с экстремальными характеристиками.

6. На примере материалов в системах $\text{MoSi}_2\text{-SiC-ZrB}_2$ и $\text{MoSi}_2\text{-SiC-HfB}_2$ отработаны режимы вторичной консолидации спеканием без приложения давления, которые позволяют

получить плотные материалы с содержанием карбида кремния не более 60 %. Подтверждено, что для получения плотных материалов с преимущественным содержанием карбида кремния необходимо применять спекание под давлением. В обеих системах отмечена тенденция к улучшению механических свойств и термомеханических характеристик с увеличением объемной доли боридного компонента. В системе $\text{MoSi}_2\text{--SiC--ZrB}_2$ получены материалы с прочностью до 460 МПа и твердостью до 16,0 ГПа, значения КЛТР исследованных материалов лежат в диапазоне $(4,97\text{--}6,87) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, теплопроводность составляет $(70\text{--}97) \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$. В системе $\text{MoSi}_2\text{--SiC--HfB}_2$ получены материалы с прочностью до 380 МПа и твердостью до 19,9 ГПа, КЛТР $(3,74\text{--}6,67) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, теплопроводностью $(80\text{--}140) \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$. Для отдельных составов установлено увеличение предела прочности при температуре 1200 °С относительно значений при комнатной температуре. Наибольшую прочность показали материалы, содержащие 20 об. % SiC, 10 об. % MoSi_2 и 70 об. % ZrB_2 – 377 МПа и 30 об. % SiC, 20 об. % MoSi_2 , 50 об. % HfB_2 – 450 МПа.

Практическая значимость результатов работы:

1. Полученные данные свидетельствуют о перспективах создания большой группы жаростойких электропроводных керамик для применения в широком диапазоне температур, а именно в пределах $T = 800\div 1800$ °С, материалов с высокотемпературной термоэмиссией, износостойких и радиационностойких керамик конструкционного назначения. Это могут быть и объемные материалы, и керамические покрытия.

2. Разработана технология алуминатных добавок, модифицирующих структуру и свойства высокотемпературных керамик из дисилицида молибдена или композитов SiC--MoSi_2 , получаемых синтезом из смесей порошков оксидов РЗЭ и оксида алюминия или осаждением гидроксидов из растворов неорганических солей с различным стехиометрическим соотношением компонентов. Предложенные подходы позволяют получать материалы с повышенной окалинотойкостью, за счет формирования на поверхности высоковязких пленок стеклофазы, а на границе с карбидно-силицидной не окисленной поверхностью основного материала формируется слой силикатов РЗЭ вместе со стеклофазой, защищающий материал от окисления. Продemonстрированный комплекс физико-механических свойств материалов и их зависимость от температуры позволяет судить о возможности использования данных материалов в качестве высокотемпературных конструкционных 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, окалинотойкости 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 кремния позволяет проектировать большой спектр керамических функциональных материалов, обладающих повышенным комплексом физико-механических и теплофизических свойств в том числе при температурах более 1400 °С, 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 (из-за присутствия В, Zr, Hf, Мо или W).

Разработанные в диссертации технологии защищены патентами Российской Федерации № 2464498, № 2455262, заявкой № 2024105372.

Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации. Автореферат диссертации полностью соответствует содержанию диссертации и отражают ее суть.

Замечания по работе:

1. На стр. 158 автор утверждает, что система $W_2B_5-HfB_2$ является квазибинарным разрезом в тройной системе $Me-B-W$, где Me, по-видимому, гафний. Но на рис. 88 (кстати, крайне неудобочитаемом из-за плохого качества изображения) этот разрез пересекает некие поля кристаллизации близ линий W-B и B-Hf.

2. Из текста диссертации, не понятно проводил ли автор анализ условий появления среди продуктов окисления тройных композиционных керамик в системах карбид кремния-дисилицид молибдена - борид циркония (гафния) соответствующих силикатов.

3. В работе сказано, что разработка высокотемпературных материалов основывается на подборе компонентов таким образом, чтобы каждая фаза придавала композиционному материалу особые свойства пропорционально своему объёмному содержанию. На мой взгляд это не всегда реализуется, так как немаловажное значение играет непосредственное распределение компонентов в объеме, их дисперсность, морфология, ориентация. Хотя далее по тексту автор затрагивает варианты получения 2–3 компонентного материала за счет подбора компонентов, целенаправленно вовлекаемых в состав для взаимодействия с SiC *in-situ* по принципу совместимости в широком интервале температур. Считаю это необходимо пояснить.

4. В работе изучены составы и строения множества двойных и тройных систем, что заслуживает высокой оценки, однако не приведены практические направления для их применения, хотелось бы увидеть обобщенный результат. Это было бы значительным практическим результатом.

5. Автор рекомендует при изготовлении керамик с оксидными добавками вводить около 15% объемных процентов оксидов для образования на поверхности прочного оксидного слоя. По какому механизму на поверхности должен образовываться такой оксидный слой и какие компоненты должны участвовать при его образовании?

Заключение. Диссертация Вихмана Сергея Валерьевича «Системы на основе тугоплавких соединений, как основа новых керамических материалов для экстремальных условий эксплуатации» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические, технологические решения важной для технологии тугоплавких неметаллических материалов задачи – создание научной базы для проектирования высокотемпературных многокомпонентных материалов, что можно квалифицировать как весомое научное достижение в данной области, приносящее значительный вклад в развитие отрасли высокотемпературной керамики. По актуальности темы, спектру изученных вопросов, научной и практической значимости результатов, их новизне диссертация соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. 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 и дальнейшую обработку моих персональных данных в аттестационное дело.

Доктор технических наук по специальности
2.6.17. Материаловедение (технические науки),
начальник лаборатории «Функциональные
наноматериалы и технологии» Федерального
государственного унитарного предприятия
«Центральный научно-исследовательский
институт конструкционных материалов
«Прометей» имени И.В. Горьнина»
Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт»

Геращенко Дмитрий
Анатолевич

«16» сентября 2024 г

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горьнина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д. 49; e-mail: mail@crism.ru, тел. +7 (812) 274-3796



Подпись Геращенко Д.А. заверяю:

Ученый секретарь

НИИ «Курчатовский институт – ЦНИИ КМ «Прометей», к.т.н.

Т.И. Бобкова