

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по молодежной политике,
воспитательной и социальной работе
федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский химико-
технологический университет

имени Д.И. Менделеева»

С.И. ФИЛАТОВ



20 » 09 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации - федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» на диссертационную работу Вихмана Сергея Валерьевича на тему «Системы на основе тугоплавких соединений как основа новых керамических материалов для экстремальных условий эксплуатации», представленной на соискание учёной степени доктора технических наук по научной специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность диссертационного исследования

Целью диссертационной работы С.В. Вихмана является разработка основ высокотемпературных материалов, основанная на подборе компонентов с уникальными свойствами в трех- и более компонентных керамических материалах таким образом, чтобы каждая фаза придавала композиционному материалу особые свойства пропорционально своему объёмному содержанию, причем компоненты должны сохранять химическую стабильность в контакте друг с другом как в процессе производства керамики, так в течение всего срока эксплуатации.

Диссертация отражает результаты масштабного исследования фазовых равновесий тугоплавких соединений, основных физико-механических, теплофизических и электрофизических свойств эвтектик и их моделей – спеченных композитов в системах с участием тугоплавких соединений. Актуальная задача

повышения эксплуатационных характеристик высокотемпературных узлов авиационной и космической техники нового поколения, совмещенная с уменьшением их веса требует применения особенного класса конструкционных огнеупорных материалов – сверхвысокотемпературной керамики, которая решается автором за счет применения композитов из карбида кремния и высокотемпературных боридов, причем керамические материалы с необходимым уровнем служебных свойств получены с применением простых методов вторичной консолидации, что особенно актуально в условиях импортозамещения.

В диссертационной работе автором представлены исследования диаграмм состояния и новые перспективные разработки, позволяющие проектировать широкий спектр керамических функциональных материалов, обладающих высокотемпературными термоэмиссионными характеристиками, улучшенным комплексом физико-механических и теплофизических свойств, в том числе при высоких температурах, отличающихся высокой износостойкостью и окислостойкостью за счет организации правильно подобранного рационального фазового состава. Разработаны подходы к проектированию материалов в эвтектических многокомпонентных системах на основе боридов металлов и карбида кремния, которые позволяют получить композиты с прогнозируемо широким их применением в машиностроении (детали теплонагруженных узлов, работающие в условиях знакопеременных нагрузок) и атомной промышленности (эффективная защита от излучения и коррозии в агрессивных средах).

В работе комплексно решена актуальная задача подбора компонентов для синтеза сложных оксидов, целенаправленно вводимых в керамический материал на основе системы SiC-MoSi_2 для улучшения его спекаемости и повышения сопротивляемости окислению планируемого материала на основе системы SiC-MoSi_2 в широком интервале температур. Это позволило прогнозировать параметры создания самих материалов и их свойства с целью обеспечения требуемых характеристик для разных условий эксплуатации.

Актуальность выбранной темы исследования подтверждена реализацией автором ряда научных проектов.

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

1. Установлен вид 30 двойных квазибинарных систем на основе карбида кремния, боридов, силицидов и карбидов d-металлов, установлены температуры и координаты эвтектик для них.

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 многофункциональных высокотемпературных материалов различного назначения.

3. Установленные корреляции между температурами плавления индивидуальных компонентов и температурами двойных и тройных эвтектик позволяют адекватно рассчитать параметры эвтектик для неизученных систем-аналогов с применением относительно простых расчетных моделей.

4. С помощью материаловедческих изысканий получен массив данных о термодинамической и термомеханической совместимости алюминатов 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. Разработана технология алюминатных фаз заданного химического состава синтезом in-situ из осажденных смесей гидроксидов на поверхности зерен карбида кремния и дисилицида молибдена при вторичной консолидации (спекании) керамики, позволяющие получать керамику, обладающую улучшенными параметрами жаростойкости и жаропрочности. Технология включает в себя термообработку спеканием 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 %. В системе $\text{MoSi}_2\text{-SiC-ZrB}_2$ получены материалы с прочностью до 460 МПа и твердостью до 16,0 ГПа, значениями КЛТР в диапазоне $(4,97\text{--}6,87) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, теплопроводностью (70–97) Вт/(м·К). 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 (80–140) Вт/(м·К). При некоторых соотношениях боридного и карбидного компонента для материалов обеих систем установлено увеличение предела прочности при температуре 1200 °С относительно значений при комнатной температуре.

Практическая значимость результатов работы:

1. Разработаны технологические подходы создания высокотемпературных жаро- и окислостойких материалов, предназначенных для эксплуатации при температурах 1400-1600 °С, с помощью простых и распространенных технологических приемов, не требующих дорогостоящего аппаратного оформления в условиях массового производства. Это могут быть и объемные материалы, и керамические покрытия. В сочетании с технологией высокотемпературных керамик на основе боридов, силицидов и карбида кремния указанные подходы позволяют проектировать большой спектр керамических функциональных материалов, обладающих улучшенным 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.

2. Разработана технология алюминатных 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 окислостойкостью, 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. Продемонстрированный комплекс физико-механических свойств 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, окалинстойкости позволяют предложить их для изготовления высоконагруженных деталей, применяемых в высокотемпературных узлах аэрокосмических аппаратов.

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

Достоверность результатов, полученных в работе, основывается на использовании высокоточных современных химических и физико-химических методов исследований, проведенных с использованием аттестованного высокотехнологического оборудования, высокой степенью сходимости экспериментальных результатов, а также обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях и их публикацией в научно-технических журналах, рекомендованных ВАК.

Публикации и патенты отражают основные положения работы и позволяют подтвердить **личный вклад** автора, который был определяющим при формулировании цели и задач диссертационной работы, выборе и реализации методов диагностики, осуществлении синтеза и исследований керамических функциональных покрытий.

В частности, по результатам исследований опубликованы 35 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных (Scopus, WoS, Springer, Chemical Abstracts), 2 патента РФ на изобретения, 20 тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Значимость полученных автором диссертации результатов для развития такой **отрасли наук**, как технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, заключается, прежде всего, в следующем:

- получение новых данных о диаграммах состояния бескислородных соединений, взаимосвязи «состав-структура-свойство» и «технология-состав-структура-свойство», подтверждённые практическими результатами в области проектирования материалов высокотемпературных керамик из дисилицида молибдена или композитов $\text{SiC-MoSi}_2\text{-Ln}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-MeB}_2$.

- разработка керамических высокотемпературных материалов для конкретных применений в авиакосмической отрасли.

Согласно паспорту специальности ВАК представленная диссертация соответствует направлению 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов: по химическому составу объектов исследования, разработанным и примененным технологическим приемам и подходам, функциональному назначению разработанных материалов.

Учитывая достаточно высокий научный уровень проведенных исследований, их объем, а также спектр затронутых проблем, можно говорить о создании автором научно-технологического направления по рациональному подбору и способам получения функциональных керамических бескислородных материалов. Считаем, что результаты диссертации **могут использовать** следующие организации: Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, АО «Композит», АО «Центральный научно-исследовательский институт материалов имени Д.И. Менделеева», АО «Государственный научный центр - научно-исследовательский институт атомных реакторов», АО «Объединенная двигателестроительная корпорация», АО «Луч», АО «Научно-производственное предприятие «Технология», Институт химии твердого тела УрО РАН, учебные заведения для выполнения научных работ и для внедрения в учебный процесс при подготовке студентов по направлениям физической химии и химической технологии: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, Московский физико-технический институт, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казанский (Приволжский) федеральный университет и др.

Несмотря на высокий уровень работы к ней имеется несколько **замечаний**:

1. На стр. 74-75 автор утверждает, что снижение уровня микротвердости в системе SiC-HfB_2 «говорит о проявлении признаков пластической деформации в образующейся эвтектической структуре» и «появляется возможность получения экстремальных значений прочности и трещиностойкости керамик». Однако, автор не приводит значений прочности, что переводит данный вывод в область предположений.

2. Какой научный смысл автор вкладывает в выражение "«металлизации» ковалентной компоненты химических связей Me-Si , Si-Si " (стр. 92)?

3. На рисунке 80 отсутствуют пояснения графических символов, можно только догадываться сопоставить их с цветом. И что означает нижняя рентгенограмма, в подписи к рисунку идет речь о 3-х образцах? Такие рисунки еще имеются в тексте.

4. С какой целью автор при описании исследования системы $\text{SiC-B}_4\text{C-W}_2\text{B}_5$ ссылается на свою статью «О строении системы $\text{SiC-B}_4\text{C-LaB}_6$ », в которой изучались гексабориды лантана (стр. 150)?

Указанные замечания не являются принципиальными, не затрагивают существа выносимых на защиту положений, и не меняют общую **высокую оценку** диссертационной работы.

Заключение

На основании рассмотрения диссертации, автореферата, заслушанного доклада, ведущая организация считает, что диссертация С.В. Вихмана является самостоятельно выполненной автором и 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 окислостойкостью. На основании объема и уровня проработки проведенных исследований, сформулированных автором работы научных подходов, положений и рекомендаций, считаем, что 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.

По актуальности, содержанию, новизне, практической ценности и по совокупности полученных результатов рассмотренная диссертация соответствует критериям, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, ред. От 01.10.2018), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, **Вихман Сергей Валерьевич**, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Отзыв на диссертацию Вихмана С.В. обсужден и одобрен на заседании кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, протокол № 2 от 06 сентября 2024 года.

Профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров,
доктор химических наук (специальность 2.6.14.), профессор

«06» 09 2024 г.



Беляков Алексей Васильевич

Сведения об организации: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Телефон: +7 (495) 496-95-83

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, Телефон: +7 (495) 496-95-83,

e-mail: pochta@muctr.ru

адрес официального сайта: <https://www.muctr.ru>

