

ОТЗЫВ

Официального оппонента **Толочко Олега Викторовича**
на диссертационную работу **Николаева Александра Николаевича** на тему:
«Синтез и исследование стеклокерамических композиций,
модифицированных оксидами и углеродсодержащими материалами»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Диссертационная работа А.Н. Николаева посвящена актуальной и важной задаче – получению жаростойких покрытий на графит на основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной оксидом алюминия, диоксидом циркония, а также углеродсодержащими материалами. Данные покрытия позволяют расширить границы применения такого важного для промышленности материала как графит.

Автором осуществлён подбор модифицирующих добавок и их соотношения к исходной шихте. Установлено влияние модификаторов на термические, физико-механические свойства, микроструктуру, а также фазовый состав материалов и покрытий на основе системы кремний-карбид бора-борид циркония.

Актуальность диссертационной работы заключается в том, что композиты и покрытия на основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ синтезируются при сравнительно низких температурах и не требуют использования сложной технологии для их получения. Покрытия были получены шликерно-обжиговым методом, что позволило сформировать стеклообразный материал *in situ*, без необходимости предварительной варки стекла. Формирование стекловидного слоя на поверхности образцов начинается уже при 650°C , что является конкурентным преимуществом по сравнению с аналогами. Материал на основе $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ может служить защитным покрытием для графита при 1400°C и кратковременно до 1800°C , а также использоваться в качестве защиты керамики от эрозии и придания ей темной окраски

Научная новизна исследований

1. На основе изучения объективной взаимосвязи с исходными материалами, технологическими решениями и свойствами конечного продукта разработана шихта на основе $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ для получения высокотемпературного материала покрытия для графита или керамики, отработан температурный режим получения таких материалов.

2. Проведённые исследования позволили установить оптимальные количества оксидных (Al_2O_3 и ZrO_2) и углеродных (графит, шунгит, сажа) модификаторов для улучшения свойств конечного материала.

3. Предложен механизм формирования фазового состава, макро- и микроструктуры покрытий с оксидными модификаторами, установлено, что повышение жаростойкости материала происходит за счёт повышения вязкости стеклорасплава.

4. Исследование физико-механических свойств материала при введении наноразмерных оксидных модификаторов позволило установить рост твердости в среднем на 15 %, модуля упругости в среднем на 33 %.

5. Установлены закономерности формирования фазового состава, макро- и микроструктуры покрытий при введении углеродных модификаторов, заключающиеся в повышении температуры при термообработке, а также за счёт перемешивания компонентов системы за счёт газообразования.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что:

Результаты диссертационной работы вносят вклад в понимание процессов окисления исходных бор- и кремнийсодержащих соединений с модифицирующими добавками в воздушной среде при высоких температурах, дают представление об условиях их формирования и микроструктурных особенностях.

Результаты исследования позволяют использовать полученные данные для синтеза высокотемпературных материалов и покрытий, применяемых во многих отраслях промышленности. В металлургии рассматриваемый материал может использоваться как покрытие для тиглей, а также электродов в электродуговой печи. Срок службы реактивных самолётов и космических летательных аппаратов может быть продлён, если применять материал в качестве покрытий для различных деталей данной техники.

Кроме этого, получен патент № 2778741 Российская Федерация, МПК C04B 41/87 (2006.01), C04B 35/58 (2006.01). Способ приготовления шихты для получения температуроустойчивых материалов и покрытий на основе системы Si–B₄C–ZrB₂ : № 2021137100.

Достоверность научных положений, выводов и результатов сформулированных в диссертации А.Н. Николаева подтверждена их воспроизводимостью, применением современных методов физико-химического анализа, использованием стандартизированных методик, соответствием результатов международному уровню знаний в исследуемой области науки.

По теме диссертации опубликованы 8 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Все статьи и доклады на всероссийских и международных конференциях сделаны по специальности защищаемой диссертации.

Структура и объём диссертации

На отзыв представлена диссертация объемом 127 страниц машинописного текста, содержащая 41 рисунок, 18 таблиц, список литературы из 160 наименований, и автореферат.

Во **введении** дано обоснование актуальности темы диссертации, определена важность и перспективность синтеза и исследования

стеклокерамических материалов на основе кремний- и борсодержащих соединений, поставлены цели и задачи исследования.

В **первой главе** обобщены и проанализированы литературные данные по современному состоянию в области получения стеклокерамических композиционных материалов. Приведено обоснование использования и описание исходных компонентов стеклокерамической системы, а также модифицирующих добавок.

Во **второй главе** представлены характеристики используемых материалов и описаны методы исследования.

В **третьей главе** изучена кинетика окисления и фазовый состав композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной Al_2O_3 , при температурах до 1300°C .

На основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$, модифицированной наноразмерными частицами Al_2O_3 и ZrO_2 , а также углеродсодержащими материалами при термообработке при $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ по шликерно-обжиговой энергосберегающей технологии получены жаростойкие и эрозионностойкие защитные покрытия на графите и ВГК. Для всех образцов характерно наличие градиента по составу. На поверхности находится слой боросиликатного стеклообразующего расплава. Подповерхностный слой состоит из неокисленных и частично окисленных исходных компонентов. Слой, прилегающий к подложке, представляет собой неокисленные исходные компоненты.

Во **второй части третьей главы** рассмотрено влияние наноразмерных частиц оксида алюминия и частиц графита на морфологию и твёрдость термообработанной на воздухе поверхности покрытий на основе композиции кремний – карбид бора – борид циркония.

Определена морфология поверхности покрытий на основе $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ и установлена их гетерогенная микроструктура. Наряду со стеклообразующим расплавом на основе SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 фиксируются и $t\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2$, а также ZrSiO_4 . Исследование на АСМ показало, что поверхность образцов неоднородная: существуют как гладкие участки, так и те, на которых отчетливо видны отдельные кристаллы.

В **четвертой главе** изучена жаростойкость покрытий на подложках из ВГК и графита, определён фазовый состав, морфология, твёрдость и электросопротивление покрытий на основе системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$.

Пятая глава посвящена влиянию углеродных модификаторов на свойства стеклокерамической системы $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$. Модификаторами являются порошок графита ГМЗ, ацетиленовая сажа и шунгит, взятые в количестве 5–15 мас. % в счёт общей массы шихты.

Полученный материал, состоит из нескольких разных по составу слоёв: поверхностного частично остеклованного оксидного слоя и неокисленных исходных частиц в подповерхностном слое. В результате введения углеродсодержащих модификаторов наблюдается улучшение остеклованности поверхности.

В **шестой главе** приведены результаты изучения влияния частиц ZrO_2 и Al_2O_3 на физико-механические свойства, фазовый состав, а также микроструктуру материалов на основе $Si-B_4C-ZrB_2$.

Полученный градиентный материал, состоящий из неокисленных исходных частиц и поверхностного оксидного слоя, в результате введения оксидных модификаторов показывает улучшение механических свойств – модуля упругости и прочности на изгиб. Наибольший уровень прочности на изгиб достигнут на образцах, содержащих 15 мас. % частиц Al_2O_3 или ZrO_2 .

Седьмая глава посвящена определению механических свойств двухкомпонентной системы $Si-ZrB_2$.

Спеканием в воздушной атмосфере при температуре 1400 °С в течение 2 ч. получены плотные материалы на основе системы ZrB_2-Si , обладающие высоким уровнем механических свойств: $E=311\pm 8$ ГПа; $K1C=4,18\pm 0,04$ МПа·м^{1/2} и $HV=15,6\pm 0,1$ ГПа.

В **заключении** в обобщенном виде изложены результаты работы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, результаты проведенных исследований, выводы и публикации автора по теме диссертации.

Таким образом, все научные положения и выводы сформулированные в диссертации, научно обоснованы, достоверность и новизна полученных результатов не вызывает сомнений, результаты прошли апробацию в виде публикаций в рецензируемых журналах и докладах на научных конференциях.

Несмотря на общее благоприятное впечатление от диссертационной работы по ней **имеются следующие вопросы и замечания:**

1. Непонятна фраза: «Волокна предварительно растирали в ступке, прежде чем внести в шихту, поэтому их можно рассматривать как наноразмерные частицы» (стр. 57). При этом не приведено ни микрофотографий, ни результатов РСА. Почему эти частицы можно рассматривать как наноразмерные? Необходимы дополнительные пояснения.
2. В выводе по главе 3 автор утверждает, что «при термообработке при 1000–1300 °С получены эрозионностойкие беспористые защитные покрытия...», однако реально в 3 главе эрозионная стойкость не исследовалась. (Эрозия происходит от механического воздействия на поверхность металла быстро движущихся частиц жидкостей, песчинок твердых тел, взвесей, газовых пузырьков и т. п.).
3. В работе не представлено ни одного поперечного микрошлифа, хотя это было бы безусловно полезно для понимания механизма формирования покрытий.

4. На странице 78 представлены результаты измерения электросопротивления образцов покрытий в широком температурном интервале (от комнатной температуры до 1000 ° C), однако далее эти данные в работе не используются, отсутствует их обсуждение.
5. В работе часто упоминается прочное сцепление покрытий с подложкой, однако величина адгезии не измерялась.
6. При описании результатов рентгенофазового анализа автор часто использует лишь химические формулы, (напр., фаза SiO_2 или фаза оксида кремния), хотя, похоже, в покрытиях всегда формируется лишь одна фаза на базе оксида кремния – альфа-кристобалит.
7. Какова погрешность при определении жаростойкости графита с покрытиями?
8. В работе идёт речь о синтезе стеклообразующего расплава *in situ*, что можно сказать о его химическом составе?

Указанные вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

Общая оценка содержания диссертации

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, с использованием широкого набора методов физико-химического анализа, результаты работы изложены последовательно, сопровождаются понятным иллюстративным материалом. Поставленные в работе цель и задачи выполнены.

Диссертационная работа А.Н. Николаева на тему: «Синтез и исследование стеклокерамических композиций, модифицированных оксидами и углеродсодержащими материалами» соответствует паспорту специальности 2.6.14. - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов в п.1 и 2 направлений исследований.

Заключение

Диссертационная работа Николаева Александра Николаевича на тему: «Синтез и исследование стеклокерамических композиций, модифицированных оксидами и углеродсодержащими материалами» отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановление Правительства РФ от 24.09.2013 №842 в последней редакции), выдвигаемым к работам, представляемым на соискание ученой степени кандидата технических наук.

В соответствии с п. 9 диссертационная работа Николаева Александра Николаевича является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические, технологические решения, имеющие существенное значения для развития страны, в частности

в ней содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития такого направления как защита неметаллических материалов от окисления.

Таким образом, диссертационная работа, представленная к защите Николаевым Александром Николаевичем, имеет новизну и практическую значимость в части отдельных результатов исследования, а её автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент  Олег Викторович Толочко.

Толочко Олег Викторович

Доктор технических наук (специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов)

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Профессор Высшей школы физики и технологии материалов

Адрес: 195251, г.Санкт-Петербург, ул.Политехническая, дом 29.

Тел: +7 (904) 515-41-92

e-mail: tolochko_ov@spbstu.ru



С отзывом официального
оппонента ознакомлен

05.05.2023

Николаев А.Н. 