

## Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Попова Олексія Юрійовича «Реакційний синтез та структурне конструювання бор-містких керамічних матеріалів», що представлена на здобуття ступеню доктора фіз. - мат. наук зі спеціальності 01.04.07 - фізика твердого тіла.

**Актуальність теми дисертації.** Подана до захисту дисертаційна робота Попова Олексія Юрійовича присвячена вирішенню важливої науково-практичної проблеми оптимізації структурного стану бор-містких керамічних матеріалів та підвищення за рахунок цього їх механічних властивостей.

Дисертаційна робота пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт за рядом держбюджетних тем: № 01БФ051-08 «Фізико-хімічні основи створення і методи дослідження фізичних характеристик нових неоднорідних одно- та багатокомпонентних матеріалів (у тому числі монокристалічних, мікрокристалічних та наноструктурних) з перехідними та лужними металами та їх сполуками» (2006 – 2010 рр.); № 11БФ051-01 «Фундаментальні дослідження в галузі фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії і матеріалознавства для створення основ новітніх технологій» (2011 – 2015 рр.); № 15БФ051-04 «Формування структури та фазового складу керамічних композиційних матеріалів на основі карбіду бору в процесі реакційного синтезу» (2015 – 2017 рр.).

Конструкційна кераміка є невід'ємною частиною сучасного матеріалознавства. Завдяки унікальному поєднанню високої міцності та твердості зі здатністю витримувати надвисокі термічні навантаження цей клас матеріалів є незамінним в багатьох галузях народного господарства. Без сумніву, бор-місткі керамічні матеріали є одним з найбільш перспективних об'єктів цього класу. Проте, постійно зростаючі вимоги до службових характеристик керамічних виробів потребують принципово нових підходів до конструювання їх структури. В цьому сенсі розробка теоретичних принципів конструювання гетеро компонентної структури та створення технологічних підходів для практичної реалізації цих принципів є безумовно важливим науковим напрямком.

У зв'язку з цим вважаю, що тема дисертаційної роботи Попова О. Ю. є безумовно, **актуальною** як з точки зору розвитку фізичних уявлень про механізми структуроутворення та закономірності формування механічних властивостей в бор-містких керамічних матеріалах, так і з точки зору розробки нових технологічних принципів синтезу матеріалів цього класу.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність і новизна.** Обґрунтованість результатів дослідження, отриманих в дисертаційній роботі Попова О. Ю. забезпечена використанням широкого інструментарію сучасних фізичних та механічних методів досліджень. В роботі використані різноманітні методи аналізу структури та фазового складу. Експерименти виконані на сучасних приладах для рентгеноструктурного та рентгеноспектрального аналізу з залученням

трансмисійної та скануючої мікроскопії. Структурні дослідження добре поєднуються з результатами механічних випробувань, що дало змогу, з одного боку, проаналізувати структурну чутливість параметрів зміцнення, з іншого – визначити оптимальні технологічні параметри синтезу для отримання високоміцних структурних станів. Достовірність отриманих в дисертації теоретичних напрацювань, положень, висновків і рекомендацій підтверджено їх достатньо точним збігом з експериментальними даними та співпадінням результатів експериментів, отриманих різними методами. Сформульовані положення і висновки по роботі, що рецензується, не протирічать фундаментальним теоріям фізичного матеріалознавства та фізики міцності.

**Новизна роботи** полягає в наступному.

Запропонована оригінальна теоретична модель для розрахунку тріщиностійкості, енергії руйнування та міцності крихких композиційних матеріалів. Сформульовані рекомендації щодо структури керамічного композиту, яку необхідно забезпечити для досягнення потрібних властивостей створюваного матеріалу. Показано, що для одержання високих значень тріщиностійкості та енергії руйнування оптимальний розмір високомодульних включень перевищує 30μм, в той час як оптимальний розмір низькомодульних (з модулем Юнга на багато меншим, ніж у матриці) включень є меншим за 1μм.

Вперше продемонстрована можливість виготовлення тугоплавких матеріалів шляхом реакційного синтезу легкоплавких вихідних композицій та показано, що створення компактного твердого тіла в цьому випадку протікає в три основні етапи: 1) первинна консолідація шихти, пов'язана із заповненням порожнин проміжним реакційним розплавом; 2) формування вторинної поруватості внаслідок дилатометричного ефекту, що завжди супроводжує виділення з розплаву нових тугоплавких фаз; 3) зникнення вторинної поруватості за рахунок пластичної деформації новоутворених зерен.

Вперше запропоновано використання методу рідкофазного реакційного синтезу для формування наперед заданої структури композиційного матеріалу типу дрібнодисперсна матриця – інертне включення. Показано, що для виготовлення композиту такого типу необхідно виконання декількох умов:

- температура гарячого пресування матеріалу має перевищувати температури плавлення більшості компонентів вихідної реакційної суміші;
- адіабатична температура відповідної екзотермічної реакції має перевищувати температуру плавлення інертної фази з метою оплавлення поверхневого шару включень під час ущільнення шихти;
- жоден з продуктів очікуваної реакції не повинен співпадати із речовиною інертних включень.

**Значення результатів роботи для науки та практики.**

Розроблені технологічні засади виготовлення тугоплавких матеріалів шляхом реакційного синтезу тугоплавких композитів із наперед заданими структурами двох типів: (1) ультрадрібнодисперсна керамічна матриця – інертне високомодульне включення та (2) жорстка високомодульна матриця – субмікронне графітове включення. Вони можуть бути використані для створення широкого кола високоякісних матеріалів.

Синтезовані керамічні матеріали систем Cr-TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>-TiC-C, TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C-C, TiB<sub>2</sub>-C, TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C, TiB<sub>2</sub>-SiC-C, що мають високі механічні характеристики (мікротвердість до 24ГПа та тріщиностійкість до 10МПа□м<sup>1/2</sup>) та можуть бути застосовані в якості елементів керамічної броні, ріжучих елементів металообробного та бурового інструменту, футеровки котлів теплоелектростанцій.

Розвинута теоретична модель для розрахунку тріщиностійкості, енергії руйнування та міцності крихких композиційних матеріалів, яка дозволяє підбирати компоненти та прогнозувати структурну гетеро компонентної кераміки з високими механічними характеристиками.

**Повнота опублікованих результатів дисертації.** Основні результати дисертації Попова О. Ю опубліковано в двадцяти шести статтях та шістнадцяти тезах міжнародних конференцій, найвагоміші 7 з яких наведено в авторефераті. Загалом вимоги МОН України стосовно повноти публікацій та апробації роботи виконано в повному обсязі.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, семи розділів, висновків, списку використаної літератури. Робота надрукована на 296 сторінках машинописного тексту, вміщує 132 рисунки та 39 таблиць. Список використаних джерел складає 252.

**У вступі** проаналізовано стан наукової проблеми, обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, показано зв'язок роботи з науковими програмами, надано рекомендації зі застосування матеріалів дисертації, показаний особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації.

**Перший розділ «Фізико-механічні характеристики та методи виготовлення керамічних матеріалів»** присвячений аналізу сучасного стану проблеми та узагальненню існуючих поглядів стосовно методів виготовлення, структури та механічних властивостей керамічних композиційних матеріалів. Проаналізовані основні методи отримання керамічних матеріалів. Вказано на недоліки та переваги різних методів. Наведені результати експериментальних досліджень та теоретичних робіт, де розглянуте питання про зв'язок між структурою та механічними характеристиками керамічних матеріалів. Особлива увага приділена питанням, пов'язаним з впливом розміру зерна та поруватості на міцність та тріщиностійкість. Зазначається, що в більшості випадків збільшення розміру зерна та об'ємного вмісту пор веде до зниження механічних характеристик, але звертається увагу на можливі відхилення від цієї тенденції.

В заключних підрозділах цього розділу розглянуті особливості процесу спікання порошкової шихти, що складається з тугоплавких керамічних компонентів, та розглядається питання інтенсифікації цього процесу за рахунок легкоплавких каталізаторів та ущільнення керамічного матеріалу шляхом прикладання зовнішнього тиску.

**В другому розділі «Реакційне гаряче пресування як метод створення тугоплавких матеріалів»** розглянуте питання інтенсифікації процесів ущільнення порошків за допомогою протікання екзотермічних реакцій між

компонентами вихідної шихти під час спікання та гарячого пресування керамічних матеріалів. Описано основні механізми та кінетику твердофазних реакцій. На основі проведеного аналізу літературних даних та власних експериментів зроблено висновок, що використання реакцій під час консолідації порошків дозволяє не тільки знизити температуру та час синтезу, але й покращити механічні характеристики виготовленої кераміки. Процес ущільнення може бути суттєво інтенсифікований за рахунок додаткового виділення тепла на міжфазних границях та підвищення рухливості шихти в результаті зародження нових фаз. Механізми структуроутворення залежать від характеру взаємодії та потребують окремого дослідження в кожному конкретному випадку.

**В третьому розділі «Методика експериментальних досліджень»** надана інформація про матеріали та методи досліджень. Наведена схема установки для спікання та гарячого пресування дослідних зразків, яка створена на кафедрі фізики металів. Нагрівання порошків проводили шляхом пропускання електричного струму через графітову матрицю, яка, в разі прикладання тиску, відігравала роль прес-форми. Всі зразки були спечені без підтримання вакууму або спеціальної захисної атмосфери. Температура, тиск та час ізотермічної витримки обирались у відповідності з поставленими задачами. Зразки мали форму дисків діаметром 10 мм і висотою 5 мм.

Окремий підрозділ цього розділу присвячений характеристиці методів дослідження. Наведені технічні умови проведення досліджень фазового складу з використанням сучасних рентгенівських методів. Розглянуті методичні особливості визначення густини, твердості та тріщиностійкості керамічних композицій. Надана інформація про основні методики структурного аналізу: скануючу та трансмісійну мікроскопію а також про методики рентгено - структурного аналізу.

**В четвертому розділі «Конструювання структури композиційного матеріалу з метою покращення механічних характеристик»** автор визначає можливі напрямки конструювання структури керамічного композиційного матеріалу з метою підвищення його тріщиностійкості та енергії руйнування. В основу аналізу покладені розвинуті в роботі теоретичні моделі для розрахунку тріщиностійкості, енергії руйнування та міцності крихких композиційних матеріалів, які не містять жодного невизначеного феноменологічного параметру, що, на думку автора, дозволяє більш надійно прогнозувати механічні характеристики керамічного композиту, виходячи з фізико-механічних властивостей його компонентів та геометрії відповідних зерен, а також міцності міжфазного зв'язку за тих чи інших умов синтезу матеріалу.

Для визначення впливу структурних параметрів двофазного матричного композиту із високомодульними включеннями на тріщиностійкість автор використовує енергетичний підхід. Основна ідея викладеної моделі полягає у врахуванні в енергетичному балансі руйнування ефектів, пов'язаних із можливістю зупинки тріщини на міжфазній границі перед включенням та вигинанням фронту тріщини між місцями її затримки. Отримані автором результати добре узгоджуються з існуючими експериментальними даними, що до оптимального розміру часток та поруватості, які необхідні для підвищення

тріщиностійкості, а запропоновані залежності дозволяють оцінювати рівень цього підвищення. З огляду на те, що автор відзначає безумовні переваги своєї методології перед існуючими, не зовсім зрозуміло, чому автор не провів порівняльний аналіз своїх напрацювань з існуючими сучасними моделями механіки руйнування (наприклад, цикл робіт 2012-2016 року Юн Лі та Мін Жоу), де розподіл напружень на міжфазній границі розраховувався з використанням методів кінцевих елементів, а геометрія фронту тріщини визначається з використанням методу  $J$  – інтеграла. Зокрема, така методика дозволяє врахувати стохастичний характер розподілу дефектів по формі, розміру та розташуванню в просторі, що достатньо складно врахувати в запропонованій дисертантом моделі.

Заклучні підрозділи цього розділу присвячені дослідженню впливу дрібних низько модульних часток на тріщиностійкість керамічних композитів. Цей випадок розглянутий у зв'язку із експериментально встановленим дисертантом підвищенням тріщиностійкості в зразках композиційної системи  $TiB_2-SiC-C$ , одержаних методом реакційного гарячого пресування при вмісті графіту близько 15об.%. На жаль, для пояснення цього ефекту автор запропонував, на мій погляд, не достатньо обгрунтовану фізичну аналогію з поруватим матеріалом. По-перше в запропонованій в роботі моделі, низкомодульний матеріал з міцною границею не є аналогом поруватого матеріалу. По-друге, запропонована автором модель підвищення тріщиностійкості в поруватій кераміці за рахунок гальмування тріщини на сферичних порах не підтверджена ні в одній експериментальній роботі (якщо вирішується однопараметрична задача і на формування властивостей не впливає додатковий фактор, обумовлений технологічними особливостями створення поруватого матеріалу). Теоретичне обгрунтування також потребує, як мінімум, додаткового уточнення. Рівняння 4.33 добре працює у випадку циліндричної пори, що сформована вздовж всього фронту тріщини. У випадку сферичних пор ситуація значно складніша. Існуючі моделі не прогнозують «зависання» фронту тріщини на порожнинах, навпаки, слід очікувати прискорення тріщини через наявність розтягнутих областей в околі пори.

Таким чином, виявлений дисертантом важливий та цікавий ефект підвищення тріщиностійкості та енергії руйнування в композитах системи  $TiB_2-SiC-C$  з м'якими включеннями графіту або графітоподібного нітриду бору, потребує додаткового ретельного вивчення.

**В п'ятому розділі «Конструювання структури гетеромодульної кераміки системи  $TiB_2-TiC-B_4C-C$  шляхом реакційного гарячого пресування карбідів титану та бору»** розглянуті фізичні принципи та технологічні прийоми керування структурою гетеромодульної кераміки шляхом реакційного гарячого пресування карбідів титану та бору із різними співвідношеннями між компонентами вихідної шихти. Субмікронні графітові включення можуть бути введені в жорстку керамічну матрицю за допомогою екзотермічної реакції між  $B_4C$  та карбідами перехідних металів ( $HfC$ ,  $TiC$ ,  $ZrC$ ,  $NbC$ ,  $WC$ ), результатом якої є формування дибориду відповідного металу та виділення вільного вуглецю в формі графіту. Показано, що реакція починається при температурі

1200 °C та істотно прискорюється при 1800 °C за рахунок інтенсивної сублімації атомів бору з поверхні В<sub>4</sub>С.

**Шостий розділ «Особливості кінетики формування структури матеріалів під час реакційного спікання за наявності проміжної рідкої фази»** присвячений дослідженню особливостей рідкофазного реакційного синтезу тугоплавких матеріалів на основі вихідних порошкових сумішей із значним вмістом легкоплавких речовин. Температурні залежності ступеня перетворення титану та алюмінію у відповідні тугоплавкі фази під час витримки порошкових сумішей Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Ti-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 900 – 1400 °C показують, що додавання алюмінію до суміші порошків титану та оксиду бору покращує процеси формування як дибориду титану, так і оксиду алюмінію. Аналогічні дослідження в системі Al-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> також показали, що додавання третього компонента (оксиду бору) зумовило зниження температури початку реакції на 300 °C. В роботі показано, що гаряче пресування порошкової суміші Ti-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з урахуванням досліджених кінетичних особливостей та механізмів протікання реакції дозволяє одержати керамічні матеріали системи TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> із мікротвердістю до 24ГПа та тріщиностійкістю 8МПа м<sup>1/2</sup>.

**Сьомий розділ «Конструювання композиційної структури типу дрібнодисперсна матриця – високомодульне включення шляхом рідкофазного реакційного спікання із інертною фазою»** присвячений винайденню шляхів цілеспрямованого створення однієї з двох композиційних структур, оптимальних щодо підвищення механічних характеристик керамічного матеріалу. Основна ідея полягала у використанні тепла, що виділяється під час рідкофазного реакційного синтезу дрібнодисперсної матриці для швидкого ущільнення тугоплавких інертних зерен, що слугуватимуть високомодульними включеннями. Були синтезовані та досліджені композиції на основі вихідних порошкових шихт складу Ti-Al-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al-TiB<sub>2</sub>, та B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al-C-TiB<sub>2</sub>. Структура матеріалу, синтезованого шляхом гарячого пресування шихти B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al-C-TiB<sub>2</sub> при 1900 °C та 30МПа протягом 8 хвилин, являла собою дрібнодисперсну матрицю на основі реакційно синтезованої композиції Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та наноструктурованого В<sub>4</sub>С, із вмістом ~60об.% високомодульних включень TiB<sub>2</sub> розміром 30 – 50мкм. Тріщиностійкість виготовленої композиції досягала 9±0.5МПа м<sup>1/2</sup>, що істотно перевищує відповідні значення для окремих компонентів матеріалу.

Таким чином, як результат проведеної роботи були розвинуті теоретичні моделі, що передбачили утворення двох типів композиційних структур, які є оптимальними щодо тріщиностійкості керамічного матеріалу. В результаті дослідження механізмів протікання екзотермічних реакцій та формування зерен новоутворених тугоплавких фаз було розроблено методикау одержання бормістких керамік відповідних структур шляхом реакційного гарячого пресування, а також надано рекомендації, які можуть бути застосовані для синтезу композицій такого типу в інших керамічних системах.

#### **Зауваження до дисертації**

1. В першому пункті новизни дисертаційної роботи пошукач звертає увагу на оригінальну теоретичну модель для розрахунку тріщиностійкості, енергії

руйнування та міцності крихких композиційних матеріалів, яка на відміну від попередніх підходів, не містить жодного невизначеного феноменологічного параметру та дозволяє прогнозувати механічні характеристики керамічного композиту, виходячи з фізико-механічних властивостей його компонентів. Для підтвердження цих переваг бажано було б провести порівняльний аналіз запропонованого підходу з існуючими сучасними моделями механіки руйнування, де розподіл напружень на міжфазній границі розраховується з використанням методів кінцевих елементів, а геометрія фронту тріщини визначається з використанням методу  $J$  – інтеграла.

2. Наведені на рис. 4.4 та 4.21 геометричні схеми формування фронту тріщини є ідеалізованими. Вони передбачають сферичну форму часток, їх однаковий розмір і рівну відстань між цими частками. Згідно з формулами, запропонованими авторами в розділі 4, відхилення від цієї геометрії може приводити до значної варіації розрахованих параметрів. Не зрозуміло, як в цьому випадку врахувати стохастичний характер розподілу геометричних характеристик структурних елементів, який має місце в реальній кераміці. У випадку введення часток великого розміру (до 40 мкм) ця невизначеність, до того ж, ставить під сумнів можливість використання локального методу твердості для визначення тріщиностійкості кераміки з такою структурою.

3. Якщо в гетерофазній кераміці досконалий контакт між фазами утворюється при підвищеній температурі, при наступному охолодженні до кімнатної температури через різницю в коефіцієнтах термічного розширення в області контакту виникають значні термічні напруження. Вони можуть впливати на механічні властивості матеріалу, в тому числі, на характер розповсюдження тріщини. В роботі цей фактор не розглядається.

4. Для пояснення ефекту позитивного впливу дрібних низькомодульних часток на підвищення тріщиностійкості керамічних композитів, автор запропонував, на мій погляд, не достатньо обґрунтовану фізичну аналогію з поруватим матеріалом. Особливості взаємодії тріщини з низькомодульними частками, що мають міцний зв'язок з матрицею, суттєво відрізняються від випадку взаємодії тріщини з порою.

5. Запропонована автором модель підвищення тріщиностійкості в поруватій кераміці за рахунок гальмування тріщини на сферичних порах не підтверджена ні в одній експериментальній роботі (якщо вирішується однопараметрична задача і на формування властивостей не впливає додатковий фактор, обумовлений технологічними особливостями створення поруватого матеріалу). Теоретичне обґрунтування також потребує, як мінімум, додаткового уточнення. Рівняння 4.33 добре працює у випадку циліндричної пори, що сформована вздовж всього фронту тріщини. У випадку сферичних пор ситуація значно складніша. Існуючі моделі не прогнозують «зависання» фронту тріщини на порожнинах, навпаки, слід очікувати прискорення тріщини через наявність розтягнутих областей в околі пори.

6. В першому розділі автор неодноразово підкреслює структурну чутливість механічних властивостей керамічних матеріалів. Не зрозуміло, чому в таблиці 1.1 механічні характеристики: міцність, тріщиностійкість та твердість

подаються як константи поруч з модулем пружності та температурою плавлення, значення яких дійсно не залежать від структурного стану.

7. Слід зазначити, що робота написана досконалою науковою мовою, добре оформлена, а наведені автором малюнки дозволяють більш наочно уявити процеси, що відбуваються в досліджених матеріалах. Проте, є вади у оформленні, наприклад, на рис. 1.4 позначення на вісях надається українською мовою, а пояснення до рисунку даються англійською. Є незначна кількість граматичних помилок, зустрічаються невдалі вирази, зокрема, високотемпературні властивості кераміки визначені як жаростійкість, хоча цей термін зазвичай використовується при визначенні здатності матеріалів опиратися окисленню.

Зазначені зауваження не стосуються основних висновків до роботи і не впливають на її позитивну оцінку.

#### **Загальні висновки стосовно дисертаційної роботи**

Дисертаційна робота Попова О. Ю. є закінченою науковою працею, в якій вирішена актуальна науково-практична проблема: розробка фізичних засад створення нових тугоплавких бор-містких керамічних матеріалів з підвищеним комплексом механічних властивостей. Одержані в роботі результати дозволяють оптимізувати технологічні параметри для отримання виробів з зазначеного класу композиційних матеріалів.

Викладені в дисертації наукові положення, висновки та практичні рекомендації є обґрунтованими на належному науковому рівні. Всі результати дослідження опубліковані в авторитетних фахових наукових виданнях і пройшли апробацію на вітчизняних та міжнародних конференціях і семінарах відповідного профілю. Автореферат адекватно та з достатньою повнотою відображає зміст дисертації.

Підсумовуючи вище сказане, можна констатувати, що робота Попова Олексія Юрійовича „Реакційний синтез та структурне конструювання бор-містких керамічних матеріалів” є завершеним дослідженням, в якому отримані науково-обґрунтовані результати, що мають наукову новизну і значимість. В сукупності вона є значним досягненням для розвитку нового напрямку в фізиці твердого тіла – розробці механізмів фазо- та структуроутворення в тугоплавких бор-містких керамічних композиціях, отриманих реакційним синтезом. Дисертаційна робота Попова О. Ю. відповідає всім вимогам МОН України до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора фіз.-мат. наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла, а автор дисертації заслуговує присудження йому вказаного ступеню.

Зав. відділу фазових перетворень  
Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України  
д. ф.-м. н.

Підпис д. ф.-м. н. Ю.М. Подрезова засвідчую:  
Вчений секретар ІІМ НАН України  
к.ф.-м.н.



Ю.М. Подрезов

В.В. Картузов