

В І Д Г У К

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **Попова Олексія Юрійовича “Реакційний синтез та структурне конструювання бор-містких керамічних матеріалів”**, представленої на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізики твердого тіла.

Дисертаційна робота Попова Олексія Юрійовича присвячена вирішенню важливої проблеми фізики твердого тіла - встановленню механізмів протікання реакцій та формування структури боридної кераміки, а також розробці методик реакційного синтезу бор-містких керамічних композицій із наперед заданими структурними та механічними характеристиками.

Актуальність теми та її зв'язок з державними науковими програмами.

Актуальність теми дисертаційної роботи зумовлена потребами машинобудування у нових жаростійких матеріалах із високими фізико-механічними характеристиками. Такими вимогам можуть відповідати кераміки на основі боридів та карбідів перехідних металів, хімічна та термічна стабільність яких зумовлює перспективність їх застосування в екстремальних умовах агресивних середовищ та при підвищених температурах. Подальше підвищення тріщиностійкості та інших механічних характеристик боридних керамічних матеріалів, зниження температури виготовлення, а отже, зменшення собівартості виробів з них дозволить значно розширити області їх впровадження в промисловість.

Дослідження кінетичних закономірностей та встановлення механізмів реакційного синтезу тугоплавких сполук, розробка методик теоретичного прогнозування механічних характеристик є підґрунтям до створення нових керамічних композиційних структур та гетерофазних матеріалів із наперед заданим високим рівнем їх властивостей.

Дисертаційна робота Попова О. Ю. виконана у рамках пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки України, зокрема, у межах держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України за фаховим напрямом «Фізика твердого тіла».

Серед найбільш вагомих наукових результатів дисертаційної роботи Попова Олексія Юрійовича слід відмітити наступні.

- Розроблена в роботі модель для розрахунку механічних характеристик крихких композиційних матеріалів матричного типу дозволяє оцінити тріщиностійкість та енергію руйнування гетерофазних керамік, виходячи з фізико-механічних властивостей їх компонентів та геометрії зерен структури, а також міцності міжфазного зв'язку при тих чи інших умовах синтезу матеріалу. Автор також оцінив вплив характеристик структури на особливості поширення тріщин та показав можливість прогнозування оптимального фазово-структурного стану керамічного матеріалу.

В результаті виконання роботи було зроблено висновок про те, що підвищення тріщиностійкості керамічної матриці можна досягти шляхом введення в неї крупних (> 30 мкм) зерен із вищим модулем Юнга, або субмікронних м'яких включень графіту чи графітоподібного нітриду бору та визначено приблизний процентний вміст таких включень.

- Попов О. Ю. встановив кінетичні характеристики формування тугоплавких сполук дибориду титану, монобориду хрому та оксиду алюмінію під час високотемпературної витримки в системах $\text{Al-B}_2\text{O}_3\text{-Ti}$, $\text{Al-B}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, Al-B-Ti , а також визначив механізми структуроутворення під час гарячого пресування сумішей вихідних порошків. На основі розрахунків та одержаних експериментальних даних ним розроблено методику рідкофазного реакційного синтезу тугоплавких композицій із структурою типу дрібнодисперсна матриця – крупне високомодульне включення та визначені основні етапи формування фазово-структурного стану, наведено комплекс рекомендацій щодо умов, необхідних для одержання матеріалів з високим рівнем тріщиностійкості.

- На базі встановлення механізмів фізико-хімічної взаємодії між карбідами титану та бору розроблено процеси одержання гетеромодульних композиційних матеріалів систем $\text{TiC-TiB}_2\text{-C}$, $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$, $\text{TiB}_2\text{-C}$ та $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-C}$ та вказані умови спікання при яких в їх структурі формується тугоплавкий диборид титану і графіт. Модельними експериментами показано, що взаємодія між карбідами титану та бору починається при температурі 1200°C і істотно прискорюється при 1800°C внаслідок інтенсивної сублімації бору.

- Порівняння експериментальних результатів визначення твердості та тріщиностійкості з модельними розрахунками для одержаних керамік підтверджує ґрунтовність робленого автором теоретичного моделювання.

Практичне значення результатів роботи.

В рецензованій роботі розроблено методику прогнозування механічних характеристик двофазного композиційного матеріалу матричного типу, яку можна використовувати для теоретичної оптимізації фазово-структурного стану двокомпонентних керамік.

В той же час, розвинена концепція рідкофазного реакційного синтезу матричних композицій із високомодульними включеннями, а також методика виготовлення гетеромодульних матеріалів із використанням твердофазної реакції між карбідами перехідних металів та карбіду бору, що може бути застосована для розробки широкого кола нових керамічних матеріалів із наперед заданою структурою.

Розвинені методики автором було використано для одержання цілої низки керамічних та металокерамічних композитів систем $\text{Cr-TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiB}_2\text{-TiC-C}$, $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-C}$, $\text{TiB}_2\text{-C}$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$, $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$, які мають високі механічні характеристики та можуть бути застосовані в якості елементів керамічної броні, футеровки котлів теплоелектростанцій та ін.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються.

Обґрунтованість теоретичної моделі для прогнозування оптимальних структур зернистого керамічного композиту матричного типу базується на використанні в якості вихідного положення експериментально обґрунтованого факту зупинки тріщини перед ділянкою із вищим модулем Юнга та вигинання фронту тріщини між місцями блокування її розповсюдження.

Достовірність основних результатів та висновків роботи забезпечується наданням прозорих аналітичних викладок та застосуванням комплексу сучасних стандартних методів дослідження експериментальних зразків: рентгенівського фазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу; визначення мікромеханічних характеристик одержаних зразків методом індентування та їх міцності під час чотириточкового згинання.

Повнота викладення основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. За темою дисертації опубліковано **26 наукових статей** у фахових виданнях (з яких **7 статей** входять до переліку журналів з міжнародних наукометричних баз даних *Scopus* та *Web of Science*). Основні результати роботи доповідались на 16 профільних вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Дисертація та автореферат написані грамотно, лаконічно, стиль викладення матеріалів досліджень, наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечує легкість і доступність їх сприйняття. Структура роботи відповідає вимогам МОН України. Автореферат дисертації повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Відповідність змісту дисертації спеціальності.

Дисертаційна робота складається зі 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.

Зміст дисертації відповідає паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла за напрямками досліджень:

- вивчення впливу зовнішніх факторів (температури, механічних напружень, статичних електричних та магнітних полів, електромагнітного поля, радіаційного опромінення) на фізичні властивості твердих тіл та встановлення особливостей кінетичних і релаксаційних процесів, зумовлених цим впливом;
- термодинаміка та фазові перетворення в твердих тілах. Атомна структура та фазові переходи в адсорбованих шарах на поверхні твердих тіл та у плівках.
- експериментальні та теоретичні методи аналізу дефектної структури, математичне моделювання, розрахунки параметрів структури та фізико-механічних властивостей твердих тіл.

У **вступі** висвітлена актуальність проблеми, визначені мета та завдання дослідження, показано зв'язок роботи з науковими програмами та планами.

Сформульована наукова новизна отриманих результатів, надано рекомендації із 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» присвячено аналізу наукової літератури щодо фізико-механічних характеристик та методів виготовлення бор-місткої кераміки. Зроблено висновок, що комплекс характеристик (жаростійкість, твердість та модуль пружності), який робить бор-місткі матеріали надзвичайно привабливими і перспективними для виготовлення котлів атомних електростанцій, елементів двигунів внутрішнього згоряння, металообробного інструменту, а також елементів керамічної броні, пояснюється ковалентним характером міжатомних зв'язків. З іншого боку, низький рівень пластичної деформації спричинює низькі значення тріщиностійкості та стійкості до ударного навантаження, що, разом із енергоємністю виготовлення спричинює низьку конкурентоспроможність керамічних матеріалів в більшості напрямків їх потенційного застосування.

В межах даного розділу значна увага приділяється також аналізу залежності механічних властивостей матеріалів на основі ковалентних з'єднань від їх мікроструктури, зокрема, великому впливу розмірів зерен структури на службові характеристики металів та керамік. Порівняння результатів дослідження металевих та керамічних матеріалів дозволило автору зробити висновок про те, що мікротвердість металів, як правило, покращується при зменшенні розміру зерна, а відповідна характеристика кераміки не має чітко вираженої залежності від цього параметра структури. Зроблено також висновок про те, що безпоруваті бор-місткі матеріали при консолідації керамічних шихт можна одержати лише за умов прикладання зовнішнього тиску під час спікання та ущільнення матеріалу.

У **другому розділі** «Реакційне гаряче пресування як метод створення тугоплавких матеріалів» здебільшого шляхом аналізу літератури досліджено експериментальні дані щодо інтенсифікації ущільнення порошкових шихт за рахунок протікання екзотермічних реакцій між компонентами вихідної шихти під час спікання та гарячого пресування керамічних матеріалів. Описано механізми та кінетику твердофазних реакцій. Описано три типи кінетичних моделей твердофазних реакцій (дифузійні; транспорту реагентів крізь міжфазну границю; зародкоутворення) у відповідності із припущенням щодо лімітуючої стадії протікання описуваного процесу. Відмічається необхідність врахування наявності зернограничної рідини або переніс реагентів крізь газову фазу для коректного тлумачення експериментальних даних щодо механізмів реакційного синтезу керамічних матеріалів.

Проведено також аналіз зв'язку між механізмами формування нових фаз та структурою одержуваного керамічного матеріалу. На основі літературних даних та власних експериментів зроблено висновок, що проходження реакцій взаємодії між компонентами шихти під час консолідації дозволяє не тільки знизити температуру та час синтезу, але й покращити структурні та механічні

характеристики виготовленої кераміки. Показано, що механізми структуроутворення залежать від характеру взаємодії та потребують окремого дослідження в кожному конкретному випадку.

У третьому розділі “Методика експериментальних досліджень” наведено опис методики виготовлення експериментальних зразків, дослідження їх структури та механічних характеристик. Викладено методику визначення ступеня перетворення та кінетичних характеристик реакційного процесу.

У четвертому розділі “Конструювання структури композиційного матеріалу з метою покращення механічних характеристик” проведено теоретичний аналіз механічних характеристик матричних композиційних матеріалів та визначено можливі напрямки конструювання структури кераміки з метою підвищення тріщиностійкості та енергії руйнування.

В даному розділі представлено аналітичну модель для розрахунку тріщиностійкості та енергії руйнування двофазного матричного композиту із зміцнюючими включеннями. В межах моделі вважається, що тріщина, яка поширюється в крихкому матеріалі, зупиняється на межі розділу перед фазою із вищим модулем пружності. В подальшому розглядається процес вигинання фронту тріщини між цими місцями її фіксації. Таке вигинання призводить до видовження фронту та перерозподілу напружень між опуклими та угнутими ділянками і може спричинити підвищення енергії руйнування матеріалу.

Розвинену модель застосовано до композиційних структур із високомодульними та низькомодульними включеннями. Проведене порівняння результатів модельних розрахунків із літературними та власними експериментальними даними і показано придатність запропонованої моделі для аналізу процесів руйнування зернистого композиту матричного типу.

У п'ятому розділі “Конструювання структури гетеромодульної кераміки системи $\text{TiB}_2\text{-TiC-B}_4\text{C-C}$ шляхом реакційного гарячого пресування карбідів титану та бору” проведено експериментальне дослідження процесів фазо- та структуроутворення в системі $\text{TiC-B}_4\text{C}$ із різними співвідношенням між вихідними компонентами порошкової шихти. За допомогою рентгенівського фазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу показано, що при нагріванні суміші вихідних карбідів відбувається складна фізико-хімічна взаємодія, яка починається при температурі 1100°C на міжфазних контактних ділянках та приводить до формування тугоплавких фаз дибориду титану та графіту. Чітка кореляція між кінетикою хімічного перетворення з одного боку та еволюцією ущільнення керамічної шихти – з іншого підтверджує припущення щодо інтенсифікації останньої за рахунок покращення рухливості порошкової суміші внаслідок протікання *in situ* реакції.

Автором було одержано серію гетеромодульних керамічних матеріалів із матрицею на основі $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$, TiB_2 та TiC-TiB_2 (в залежності від початкового вмісту прекурсорів) та включеннями графіту. Розділ завершується аналізом механізмів високотемпературної фізико-хімічної взаємодії між карбідами титану та бору, наслідком якого стає висновок щодо газофазного механізму транспорту атомів бору з зерен його карбіду до поверхні кристалітів TiC , а

також припущення щодо механізму прискорення вказаної взаємодії шляхом розколювання зерен карбіду титану внаслідок формування в них нанорозмірних тонких плоских зерен дибориду титану.

У шостому розділі “Особливості кінетики формування структури матеріалів під час реакційного спікання за наявності проміжної рідкої фази” дисертантом розглянуто особливості рідкофазного реакційного синтезу тугоплавких матеріалів шляхом гарячого пресування порошкових сумішей із значним вмістом легкоплавких речовин.

Проведено аналіз кінетичних та енергетичних характеристик утворення тугоплавких фаз в системах $\text{Ti-Al-B}_2\text{O}_3$ та $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Показано, що особливістю протікання відповідних реакцій в трикомпонентних системах є утворення проміжних фаз TiAl_3 та CrVO_3 , плавлення яких при температурах, вищих за 1340°C та 1220°C , відповідно, сприяє істотному прискоренню реакційного процесу, дозволяючи завершити формування продуктів менш ніж за 60 секунд. Гаряче пресування відповідних порошкових сумішей з урахуванням еволюції фазових перетворень в даних системах дозволило отримати композиційні матеріали систем $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CrB}$ при температурах 1600°C протягом 8 хвилин. Швидке ущільнення порошкових шихт при порівняно низьких температурах дозволило одержати досить високий вміст нанорозмірної складової у синтезованих композиційних матеріалах.

У сьомому розділі “Конструювання композиційної структури типу дрібнодисперсна матриця – високомодульне включення шляхом рідкофазного реакційного спікання із інертною фазою” експериментальні дані щодо кінетики фізико-хімічних перетворень, досліджені у шостому розділі, застосовано до розвинення методики формування композиційної структури типу дрібнодисперсна матриця – високомодульне включення (ефективність якої щодо механічних характеристик була показана автором шляхом теоретичного моделювання, наведеного в розділі 4).

У розділі представлене послідовне дослідження особливостей структуроутворення в системах $\text{Ti-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al-TiB}_2$ та $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al-C-TiB}_2$, в результаті чого автором було сформовано бажану композиційну структуру в системі $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al-C-TiB}_2$ (дрібнодисперсна матриця на основі оксиду алюмінію з нановключеннями карбіду бору та крупними включеннями дибориду титану) з високим рівнем тріщиностійкості, яка корелювала з теоретичними розрахунками автора, і сформульовано основні положення реакційного конструювання матричного композиту відповідного типу. Показано, що гаряче пресування суміші порошків титану, алюмінію, оксиду бору та дибориду титану не приводить до формування необхідної структури з причини нарощування новоутвореного дибориду титану на існуючі у вихідній системі інертні зерна, а також те, що виділення металічного хрому під час гарячого пресування шихти $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al-TiB}_2$ не спричиняє істотного підвищення механічних характеристик матеріалу.

Представлена робота містить також окремі недоліки, які не впливають на загальне позитивне враження від роботи.

1. Нажаль, аналіз одержаних рентгенівських дифракційних даних виконаний за старими методиками і в повній мірі не відображає структури синтезованих матеріалів. Зйомка дифрактограм кроком 0,05 град. (стор.91) при аналітичній щільності ~0,03 град. (0,1 мм) приводить до втрати певних кутових проміжків спектру. При апроксимації інтерференційних профілів бажано використовувати Функції Фойхта або Пірсон VII, а не обмежуватись Лоренціаном. Дослідження зразків, одержаних під тиском, передбачає їх аналіз на наявність в них кристалографічної текстури, що в роботі відсутнє.

2. При аналізі матеріалів методами SEM автор не використовує локальний кількісний EDX аналіз для встановлення приблизної стехіометрії присутніх фаз, що не дає можливості виявити чи спростувати формування твердих розчинів при синтезі та спіканні, і що також може мати істотний вплив на механічні характеристики матеріалів.

3. Не зовсім зрозуміле пояснення якісного ефекту впливу збільшення розміру зерен із нижчою енергією руйнування та вищим модулем Юнга (що розглядається на прикладі Si_3N_4 з добавками SiC) на стор.113-114: «З якісної точки зору, вказаний ефект може бути поясненим накладанням двох різних факторів. По-перше, як зазначено в [141], підвищення розміру стопорів порівняно із довжиною тріщини (C) сприяє більш ефективному розділенню угнутих ділянок її фронту та знижує концентрацію напружень на високомодульному включенні, дозволяючи підвищити критичні характеристики кривизни фронту (θ_c). По-друге, збільшення співвідношення між розмірами включень та матриці сприяє підвищенню «матричності» системи: частка зерен другої фази, оточених зернами матриці (S_{21}) перевищує частку включень, що знаходяться в контакті між собою (S_{22}). Останнє призводить до підвищення концентрації «стопорів» (η_s , Див. 4.11), що, зрозуміло, сприяє зміцненню матеріалу в цілому.» Зокрема, незрозуміло посилення на рис. 4.11 (стор. 124), на якому наведені залежності мікротвердості (H_V/H_{V0}) від об'ємного вмісту м'якої фази для композиційних матеріалів B_4C -мікро BN, Si_3N_4 -nano BN, B_4C - TiB_2 - W_2B_5 -C, ZrB_2 -SiC-C, взяті з літератури, і на якому немає « η_s , S_{21} та S_{22} ».

4. На стор. 48 дисертації є посилання на Рис. 215, але такого рисунку у дисертації немає. На стор. 84 є посилання на таблицю 2.4, яка також в дисертації відсутня. У підписі до рис. 5.9 (стор. 161) дається посилання на Таблицю 5.4 у взаємозв'язку зі зразками 5.2, 5.6 та 5.9, але зразки з такими номерами у цій таблиці відсутні. Причому, оскільки номери зразків, що наведені у цій таблиці, ніде не згадуються, напевно, вони є помилковими.

5. У деяких випадках автор не надає достатньої інформації про результати, які розглядаються. Наприклад, у підписі до Рис. 4.5-4.8 або у тексті дисертації слід було б вказати температури синтезу матеріалів та навантаження, при яких експериментально оцінені їх твердість та тріщиностійкість. Досліджуючи структуру зразків 5.2 та 5.4 (рис. 5.10, стор. 168) методами SEM, автор дисертації надає лише фазовий склад вихідних сумішей, з яких вони

синтезовані (таблиця 5.3), а відомості про фазовий склад зразків після спікання у роботі, нажаль, відсутні. Окрім результатів оцінки тріщиностійкості матеріалів TiC-C та $\text{B}_4\text{C-hBN}$ (Рис. 4.25 та 4.26) бажано було б навести і результати дослідження їх структур, що дало б уявлення про розміри та розподіл зерен графіту та гексагонального нітриду бору після спікання.

6. Порівнюючи фазовий склад синтезованих з $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$ зразків 4.1-4.5 та 4.1' – 4.5' (таблиця 4.1 та 4.2, відповідно), а також механічні властивості - тріщиностійкість і міцність в залежності від кількості вільного вуглецю (рис. 4.19-4.20) у таблиці 4.1 наводиться вміст фаз після спікання у об'ємних відсотках, а у таблиці 4.2 – у масових. На обох графіках, зображених на рис. 4.19 та 4.20, значення тріщиностійкості та міцності для матеріалів, виготовлених у різних умовах, наведені при однаковому вмісті вільного вуглецю (5, 7, 15, 19 та 25 об.%), але якщо, наприклад, перерахувати 15,9 мас.% C (тобто вміст вуглецю у зразку 4,5' згідно таблиці 4.2) у об'ємні відсотки, то виходить 26.6-28 об.% C (в залежності від питомої ваги вуглецю 2,08-2,23 г/см³). Отже, незрозуміло, для зразка якого складу наведені дані на графіках на рис. 4.19 та 4.20, що мали б характеризувати зразок 4.5', синтезований у «традиційних або безреакційних» умовах.

7. Порівнюючи структури матеріалів 4.3 (Рис. 4.166) та 4.3' (Рис. 4.186), які згідно з результатами фазового аналізу (табл. 4.1 та 4.2, відповідно), містять приблизно однакову кількість вуглецю (15 об % і 14,9 – 14,03 об.%, зразки 4.3 та 4.3', відповідно), виникає питання чому площа, яку займають найбільш темні включення у структурі зразка 4.3 набагато більша, ніж у структурі зразка 4.3, оскільки, як випливає з дисертації (стор. 129), ці включення корелюють з вмістом графіту?

8. У висновку 2 до розділу 4 (стор. 145) стверджується: «Показано, що зерна із вищим ніж у матриці модулем Юнга можуть затримувати тріщину навіть якщо енергія руйнування відповідної фази нижча.», але, нажаль, жодного зображення структури, яке б підтверджувало, що тріщини зупиняються на таких зернах, а також взагалі зображень того, як тріщини розповсюджуються у матеріалах даного типу, синтезованих автором, немає. А друга частина цього ж висновку, у якій стверджується, що «Найбільш вагоме підвищення тріщиностійкості композиції такого типу може бути досягнуте шляхом формування дрібнодисперсної матриці із якомога більшим вмістом крупних (більше 30 мкм) високомодульних включень.» протирічить результатам, наведеним на Рис. 4.5, з яких випливає, що енергія руйнування матеріалу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, що містить високомодульні включення SiC розміром 32 мкм, максимальна при їх вмісті 10 об %, а при збільшенні кількості таких включень енергія руйнування спадає (енергія руйнування прямо пропорційна тріщиностійкості).

9. Єдине зображення відбитку індентора і тріщин після індентування (при 15 кг) наведене на Рис. 7.6 в главі 7 для зразка 7.22, сформованого з $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al-C-TiB}_2$, але незрозуміло, які саме тріщини автор вибирав для оцінки тріщиностійкості, оскільки їх кількість значна і вони розповсюджуються не

тільки з вершин, а і зі сторін відбитка індентора. Наприклад, наші підрахунки, беручи до уваги тріщини, що йдуть з кутів відбитка, одержаного при навантаженні 15 кг, дають значення тріщиностійкості $7,6 \text{ МПа м}^{-0.5}$, а не $9,1 \text{ МПа м}^{-0.5}$ (згідно таблиці 7.6, стор.270) і твердості 15,6 ГПа. Нажаль, автор не повідомляє при якому навантаженні (1 чи 15 кг) визначена мікротвердість 21,2 ГПа для цього зразка, що наведена в таблиці 7.6.

10. У підписі до рисунку 4.25 стверджується, що на ньому наведені експериментальні дані (взяті з посилання [155], Шабалін І.І. та ін.) та розрахункові залежності зміни тріщиностійкості для гарячепресованого карбіду титану з добавками графіту, які, як видно з цього рисунку, добре корелюють і містять екстремум при 15 об.% графіту. Але автори посилання [155] у своїй роботі роблять висновок про існування лінійної залежності тріщиностійкості у матеріалі TiC–C при зміні вмісту вуглецю з 10 до 40 об.% («The critical stress intensity factor K_{Ic} , according to the obtained experimental data for the hot pressed TiC–C HMC, increases linearly with increasing volume fraction of graphite in the material from 10 up to 40 vol.-%»).

11. На рис. 5.24 (стор.180) показана поверхня руйнування зразка 5.16, який згідно таблиці 5.6 виготовлено з додаванням TiC з розміром 3 мкм (стор. 173) але розмір зерна карбіду титану (згідно спектру 3), що видно на даному електронному зображенні, явно більший за 20 мкм.

12. На стор. 251 стверджується, що: «Механічні характеристики виготовлених матеріалів (23 ГПа та $7.8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) корелюють із їхньою густиною, але не досягають значень, характерних для системи Ti–Al– B_2O_3 , що може пояснюватися виникненням аморфного оксиду алюмінію, стійкість до розтріскування якого є істотно нижчою, ніж для відповідної кристалічної фази».

У структурі досліджених зразків (рис. 6.22, 6.33) дійсно трапляються поодинокі зерна оксиду алюмінію розміром приблизно 10 мкм, але навряд чи їх присутність може істотно вплинути на механічні характеристики матеріалу. Крім цього, твердження про те, що дане зерно оксиду алюмінію на рис. 6.33 має аморфну (склоподібну) структуру, базуючись на тому, як воно виглядає на електронномікроскопічному зображенні, не є строгим. Наприклад, на рис. 6.22 зерна оксиду алюмінію виглядають закристалізованими. Неможливість фіксування фази оксиду алюмінію при рентгенівському дифракційному дослідженні може бути пов'язана ще й з тим, що зерна цієї фази розташовані у матриці матеріалу на великій відстані одне від одного. Після 16 хвилинної витримки в умовах гарячого пресування, коли досягаються найвищі значення тріщиностійкості (згідно таблиці 6.19), оксид алюмінію вже має закристалізуватися.

13. В межах представленої в роботі теоретичної моделі для розрахунку впливу низькомодульних включень на механічні характеристики керамічного матеріалу розглянуто сферичні м'які включення, в той час як розроблені матеріали системи TiB_2 –TiC– B_4C –C містять пластинчасті виділення графіту. Отже, порівняння експериментальних значень тріщиностійкості із теоретичними розрахунками потребує додаткового обговорення.

Дисертаційна робота Попова Олексія Юрійовича «Реакційний синтез та структурне конструювання бор-містких керамічних матеріалів» являє собою цілісне та завершене наукове дослідження. Автор зробив вагомий внесок в розуміння явищ та процесів, що відбуваються під час реакційного синтезу тугоплавких матеріалів. В результаті виконання роботи розв'язана важлива науково-технічна проблема, що полягає в розробці основ прогнозування та оптимізації структурних характеристик композиційних керамік з метою підвищення їх механічних характеристик.

За своєю актуальністю, новизною і достовірністю дисертаційна робота Попова О.Ю. відповідає всім вимогам п.9; 11 „Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 27 липня 2013 року, щодо докторських дисертацій, а її автор, безсумнівно, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Офіційний опонент,

завідувач відділу технологій надвисоких тисків,

функціональних керамічних композитів та

дисперсних матеріалів ІНМ НАН України

член-кор. НАН України, д.т.н., професор,

академік Міжнародної академії кераміки,

академік Європейсько-середземноморської

академії наук і мистецтв

Т.О. Пріхна

Підпис Т. О. Пріхни засвідчую:

Вчений секретар

Інституту надтвердих матеріалів

ім. В. М. Бакуля НАН України, к. т. н.

В. В. Смоквина

