

О Т З Ы В

официального оппонента, д.х.н. Булычева Николая Алексеевича, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук на диссертационную работу Ситникова Сергея Анатольевича «Разработка стойких к ионной эрозии материалов на основе нитрида кремния для разрядных камер электроракетных двигателей», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.07.05 – «Тепловые, электроракетные двигатели и энергоустановки летательных аппаратов»

Широкое практическое использование неорганических материалов и, в частности, технических керамик приводит к необходимости создания новых методов их синтеза, повышения их качества и направленного изменения их свойств. Особенно важным является получение керамических материалов высокой стабильности и однородности, которые могут быть использованы как компоненты конструкционных элементов оборудования, узлов и деталей аппаратуры и устройств. В таком качестве в основном используются металлические сплавы, оксидные соединения и т.д. Однако в последние годы возрастающий интерес исследователей привлекают керамические материалы на основе нитрида кремния.

Техническая керамика на основе нитрида кремния конкурирует с металлическими сплавами, оксидными керамиками и другими материалами во многих областях техники, обладая такими ценными свойствами, как высокая твердость, термо- и химическая стойкость, электроизоляционные свойства, малая зависимость механических свойств от температуры.

Несмотря на то, что в мировой литературе в последнее время появились отдельные работы, посвященные разработке относительно простых и технологичных процессов синтеза керамических материалов на основе

соединений кремния, систематических исследований на эту тему проведено не было.

Вместе с тем, вопросы, связанные с получением и модифицированием технических керамик агентами различного состава, исследованием влияния легирующих агентов и условий модифицирования на физико-механические свойства керамических материалов, особенно при необходимости модифицирования структурно-фазового состояния имеющихся материалов для корректировки их функциональных и эксплуатационных свойств до сих пор изучены недостаточно полно.

В связи с этим, диссертационная работа С.А. Ситникова, посвященная разработке методов синтеза керамических материалов на основе нитрида кремния, методики их формования и исследованию их электрофизических свойств в условиях экстремальных нагрузок (ионно-плазменной эрозии) весьма актуальна и представляет несомненный научный и практический интерес.

Достигнутая автором основная цель исследования – создание принципиально нового метода синтеза керамики из нитрида кремния с воспроизводимыми физико-химическими характеристиками и метода формования изделий заданной геометрии на их основе с помощью наплавляемого слоя или впрыска связующего – может быть широко использована при решении ряда научных и прикладных задач.

Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (120 ссылок). Работа изложена на 151 странице машинописного текста и содержит 80 рисунков и 19 таблиц.

Литературный обзор посвящен процессам получения и исследования свойств различных керамических материалов, содержит сведения о современном состоянии исследований в области строения керамик, стойких к распылению ускоренными потоками ионов. Описана проблема выбора керамического материала для диэлектрических деталей электроракетных

двигателей (ЭРД), обусловленная необходимостью поиска керамики, сочетающей в себе одновременно высокие диэлектрические и механические свойства с повышенной стойкостью к эрозии под действием ионной бомбардировки. Показана решающая роль состава керамик в обеспечении требуемого ресурса и необходимость разработки новых керамических материалов с повышенной устойчивостью к ионно-плазменным воздействиям. Следует отметить достаточно логичное и последовательное изложение материала. Литературный обзор четко отражает состояние изучаемого диссертантом вопроса, свидетельствует о его эрудиции, легко читается, но не лишен терминологических неточностей и ряда неудачных стилистических оборотов.

В разделе, посвященном экспериментальным исследованиям, приведены сведения о методиках проведения экспериментов по получению образцов керамик на основе нитрида кремния и изучение их физических свойств, характеризующих их как материалы для применения в электроракетных двигателях, описаны методы исследования. Эти данные свидетельствуют о том, что диссертантом широко используются современные методы исследования, такие как рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), измерение электрофизических свойств керамик. Применение современных методов исследований и грамотная их интерпретация позволяет утверждать, что полученные автором результаты являются воспроизводимыми и достоверными.

В последующих главах диссертантом приводится описание полученных данных и обсуждаются найденные в работе закономерности.

Следует подчеркнуть, что в диссертационной работе предложен оригинальный, новаторский метод получения керамических составов на основе нитрида кремния, заключающийся в сочетании предварительного измельчения и механоактивации порошкообразного кремния путем интенсивного механического воздействия и подбора состава полимерного

связующего и метода его добавления. Принимая во внимание основополагающую роль межфазной поверхности и межфазного взаимодействия в формировании и проявлении комплекса свойств таких органо-неорганических композитов, можно полагать, что роль интенсивного механического воздействия в широком диапазоне частот волнового поля, помимо собственно измельчения твердого материала, заключается в формировании адсорбционных слоев полимера за счет образования активных центров адсорбции на поверхности частиц. Дисперсные системы на основе неорганических и органических частиц и полимеров в этом случае могут быть использованы как модельные системы для выявления физико-химических закономерностей взаимодействия высокомолекулярных соединений с межфазной поверхностью. Преимуществом метода является также его универсальность, поскольку, очевидно, получение керамик иного состава возможно по схожей методике, что облегчает возможность выбора материала для ряда конкретных приложений.

Исследования электрофизических характеристик полученных образцов керамик и исследование их ионно-плазменного распыления позволили установить влияние состава и параметров синтеза на стойкость электрическое сопротивления образцов, а также, в качестве обратной связи, сделать важные выводы о структуре самих керамик.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем.

Научно обоснован подход по изготовлению разрядных камер электроракетных двигателей из керамических материалов на основе нитрида кремния. Подход опирается на одностадийную технологию реакционного спекания в среде азота заготовок, предварительно отформованных одним из методов трехмерного моделирования (методом наплавленного слоя или методом впрыска связующего) или классическим методом горячего литья.

В работе установлены закономерности процесса ионно-плазменного распыления керамических материалов на основе $\text{BN-Si}_3\text{N}_4$. Показано, что фазы BN гексагональной модификации и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ тригональной модификации

устойчивы к распылению ионами Ar^+ , Xe^+ , фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ гексагональной модификации подвержена интенсивному распылению. Общая деградация структуры материалов системы $\text{BN-Si}_3\text{N}_4$ происходит в результате распыления матрицы на основе $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и последующего выкрашивания одиночных частиц BN и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, утративших связь с основной массой керамики.

Установлены закономерности влияния параметров технологического процесса реакционного спекания в среде азота отформованных заготовок на механические свойства изделий. В частности, увеличение темпов нагрева до 1000 град/час в диапазоне температур от 473 К до 1443 К процесса приводит к возникновению напряжений в объеме получаемых изделий, а увеличение темпов нагрева до 300 град/час в диапазоне температур от 1443 К до 1673 К приводит к повышению пористости изделий в результате потери исходного кремния за счет его частичного выплавления.

Полученные результаты и их интерпретация показывает, что автор работы является квалифицированным специалистом в области неорганической химии и кристаллохимии, а также электрофизических свойств материалов.

Практическая значимость работы состоит в том, что автором достигнуто повышение эксплуатационных характеристик керамических материалов и изделий из них в условиях ионно-плазменной эрозии путем выбора оптимальных видов и концентраций наполнителей в матрицу из нитрида кремния, разработаны технологические процессы формования заготовок деталей электроракетных двигателей из поликристаллического кремния с добавками необходимых неорганических наполнителей.

Автором впервые предложен способ повышения плотности заготовок, формирующихся трехмерным моделированием методом впрыска связующего (Binder Jetting). Активация уплотнения обеспечивается ультразвуковыми колебаниями, возбуждаемыми в пуансоне. Применение ультразвукового уплотнения порошка позволило более чем в 2 раза повысить прочность

моделируемых изделий на изгиб. Разработан технологический процесс реакционного спекания заготовок из поликристаллического кремния с добавками необходимых неорганических наполнителей, отформованных методом горячего литья керамики или методами трехмерного моделирования.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при производстве изделий из керамических материалов на основе нитрида кремния с заданными свойствами и могут быть рекомендованы для внедрения в узлы и агрегаты ракетно-космической техники.

Автореферат написан грамотным научным языком, правильно и достаточно полно отражает содержание диссертации.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в иностранной и в отечественной научной литературе, а также сообщались на конференциях, в том числе и международных.

По диссертации можно сделать следующие замечания.

- Данные о распределении частиц по размерам в полученных дисперсных системах керамических порошков свидетельствуют о том, что распределение достаточно широкое. Однако в работе нет сведений о попытках фракционирования полученных частиц по размерам или варьировании параметров механоактивации с целью получения более узких размерных фракций.

- Желательно было бы прояснить вопрос о том, насколько равномерным является распределение полимерного связующего в композиционном материале.

- Автором проведены измерения дзета-потенциала поверхности частиц дисперсной фазы. Эти крайне интересные данные могли бы дать ценную информацию о требуемом количестве полимерного связующего для формирования композиционного материала, однако это исследование не получило развития.

- Практически нет сведений о параметрах и способах проведения ультразвукового уплотнения порошков керамик.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Диссертация С.А. Ситникова является законченной научно-квалификационной работой, посвященной получению и исследованию свойств керамических материалов на основе нитрида кремния. Представленная работа соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Ситников Сергей Анатольевич – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.07.05 – «Тепловые, электроракетные двигатели и энергоустановки летательных аппаратов».

Официальный оппонент,

Ведущий научный сотрудник

Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

д.х.н.

Н.А. Булычев

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 53

Тел.: 8-916-137-65-86

Адрес электронной почты: nbulychev@mail.ru

Подпись Булычева Н.А. заверяю:

Ученый секретарь

Физического института имени П.Н. Лебедева РАН,

к.ф.-м.н.



А.В. Колобов

01.12.2017г. Губинский