

«20» сентября 20 23 годаисх. № 256-12

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый заместитель генерального
директора – исполнительный директор
ООО «Научно-технический центр «Бакор»,
И.И.н. А.Б. Красный«22» сентября 2023 г.**ОТЗЫВ**

ведущей организации о диссертационной работе Беляева Ильи Михайловича
**«Химическое модифицирование порошков карбидов переходных металлов
монооксидом кремния»**, представленной на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности **2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

Актуальность работы

Работа Беляева И.М. посвящена разработке новых химических и технологических подходов, направленных на снижение уровня термобарического воздействия при спекании порошков на основе карбидов переходных металлов 4 – 5 групп до состояния беспористой керамики.

Актуальным направлением исследований в современном материаловедении является разработка методов получения ультравысокотемпературных керамических материалов, длительно сохраняющих на высоком уровне свои эксплуатационные характеристики при температурах выше 2000 °С. Исходными компонентами этих

материалов могут выступать порошки монокарбидов и составных карбидов переходных металлов 4-5 групп (TiC, ZrC, TaC), обладающие наивысшими температурами плавления (более 3000 °С) среди всех известных тугоплавких соединений. Предложенная в диссертационной работе идея состоит в химическом модифицировании порошков карбидов (TiC, ZrC, TaC) путём их силицирования в газовой атмосфере SiO. Это позволяет сформировать на карбидных частицах микропластичные оболочки силицидного состава. В свою очередь это улучшает прессуемость и спекаемость карбидных порошков в ходе горячего прессования и позволяет получать из них плотноспеченную керамику при существенно более низких параметрах термобарического воздействия. В связи с этим, исследования, проведенные в настоящей работе, следует признать актуальными и имеющими большое значение для развития современного материаловедения.

Цель диссертационного исследования заключается в изучении химического взаимодействия газа SiO с карбидами переходных металлов 4-5 групп (TiC, ZrC, TaC), приводящего к их силицированию, и в изучении влияния силицирующей обработки карбидных порошков на процессы их спекания и уплотнения.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок и 22 таблицы. Список цитируемой литературы включает 178 наименования. Работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы, двух приложений.

Во **введении** обсуждаются актуальность темы исследования, цель работы и поставленные задачи, научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация результатов, структура и объём диссертации.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором проанализированы основные характеристики карбидов переходных металлов (TiC, ZrC, TaC) и области их

применения, затронуты вопросы получения плотноспеченной керамики на основе тугоплавких карбидов. Рассмотрены силицидные соединения титана, циркония, тантала. Показана перспективность получения новых соединений в семействе кремнийсодержащих МАХ-фаз. Обоснован выбор газообразного монооксида кремния в качестве силицирующего реагента для химического модифицирования карбидных порошков.

Во второй главе представлены данные об используемых реактивах и материалах, методиках подготовки карбидных порошков, химических поглотителей, реакционного источника газообразного монооксида кремния. При выполнении работ был использован комплекс современных физико-химических методов анализа. Приведены методики проведения прочностных испытаний керамических образцов.

Третья глава посвящена разработке оптимальных схем лабораторного реактора и методики силицирования карбидных порошков. Главным научным аспектом этой работы является использование газообразного монооксида кремния для химической модификации поверхности частиц карбидных порошков (TiC, ZrC, TaC и их твердые растворы). Источником модифицирующего агента выступает смесь кремний – оксид кремния (IV).

Особое внимание автор уделит выбору химического поглотителя газа SiO, покидающего зону реакции. Достаточно подробно исследована эффективность металлического титана в качестве химического поглотителя газа SiO, что, несомненно, является важным практическим применением при проведении высокотемпературных химических процессов с участием монооксида кремния в лабораторных условиях.

Проведены исследования, направленные на разработку и оптимизацию конструкции лабораторного реактора периодического действия для высокотемпературной силицирующей обработки карбидных порошков газом SiO. Рассмотрены два варианта проведения процесса силицирования: 1) в режиме

свободного удаления газов из зоны силицирования (открытый реактор); 2) в режиме затруднённого удаления газов из зоны силицирования (реактор полужакрытого типа). При этом компоновка элементов реактора была оптимизирована на серии экспериментов с учётом комплекса технологических факторов. Подобраны и оптимизированы режимы термической обработки исследуемых объектов.

В четвертой главе изложены результаты исследования высокотемпературного силицирования карбидных порошков TiC, ZrC, TaC и их твердых растворов газом SiO. Проанализированы фазовый состав, микроструктура и элементный состав модифицированных карбидных порошков карбидов титана, циркония и тантала.

В пятой главе изложены результаты, полученные в ходе спекания карбидных порошков методом горячего прессования. Показан сравнительный анализ динамики спекания и уплотнения химически модифицированных и немодифицированных карбидных порошков. Кроме этого, представлены прочностные характеристики полученной плотноспеченной керамики.

В шестой главе подробно исследовано взаимодействие металлического титана с газом SiO.

Выводы по работе соответствуют полученным результатам.

Результаты, полученные в ходе диссертационной работы, удовлетворяют необходимым критериям воспроизводимости, получены с использованием современных физико-химических методов и оборудования и не вызывают сомнений.

По совокупности приведенных в диссертации результатов можно сделать вывод, что поставленная **цель достигнута и все задачи решены**. Автореферат диссертации в полной мере соответствует содержанию работы.

Материалы проведенных исследований изложены в достаточном числе публикаций, входящих в перечень ВАК, и прошли широкую апробацию на научных конференциях различного уровня.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Изучены закономерности протекания химических реакций высокотемпературного силицирования порошков карбидов TiC, ZrC, TaC газом SiO, сопровождающихся образованием бескислородных кремнийсодержащих соединений – МАХ фазы Ti₃SiC₂ в случае силицирования TiC, ZrSi в случае силицирования ZrC, Ta₅Si₃ и TaSi₂ в случае силицирования TaC.

Выявлен селективный характер силицирования газом SiO твердых растворов (Zr,Ti)C и (Ta,Ti)C, проявляющийся в преимущественном силицировании, соответственно, либо циркония, либо тантала, с образованием соответствующих силицидов; при этом силицирование титана не происходит, и его кремнийсодержащих соединений в продуктах не обнаруживается.

Установлено, что химическое модифицирование порошков карбидов TiC, ZrC, TaC и их твердых растворов путем силицирования газом SiO улучшает термомеханические характеристики этих порошков, что обеспечивает их спекание методом горячего прессования до беспористого состояния при относительно низком уровне термобарического воздействия (1600 – 1900°C, 25-30 МПа).

Исследовано высокотемпературное силицирование металлического титана в газовой атмосфере SiO. Силицирование приводит к формированию на поверхности титана слоя силицида титана Ti₅Si₃O_x (0.4 ≤ x ≤ 1). Одновременно с этим происходит внедрение атомов кислорода в кристаллическую решетку α-титана с образованием твердого раствора α-Ti(O_y) (0.1 ≤ y ≤ 0.5).

Практическая значимость диссертационной работы, состоит в том, что диссертантом:

Спроектирован специализированный лабораторный химический реактор для высокотемпературной силицирующей обработки порошковых материалов в газовой атмосфере SiO. Конструкция реактора обеспечивает равномерное распределение потока

газа SiO над зоной реакции. Разработана методика и оптимизированы режимы проведения высокотемпературного силицирования карбидных порошковых материалов газом SiO в лабораторном реакторе.

Предложен способ получения плотнопеченной керамики на основе карбидов переходных металлов 4-5 групп (TiC, ZrC, TaC) путем горячего прессования карбидных порошков, предварительно подвергнутых химическому модифицированию, состоящему в силицировании газом SiO.

Разработан способ использования металлического титана в качестве химического поглотителя (геттера) газа SiO при проведении высокотемпературных химических процессов с участием SiO в лабораторных условиях. Установлено, что титан способен химически связать газ SiO в количестве до 30-31% от своей массы.

На основе реакции силицирования металлического титана газом SiO предложен способ формирования на титановых изделиях функциональных покрытий $Ti_5Si_3O_x$, характеризующихся хорошей адгезией к субстрату.

При этом, к представленной Ильей Михайловичем диссертационной работе возник также нижеприведенный ряд вопросов и замечаний:

1) в диссертации недостает оценки экономической составляющей работы в части сравнения возможной экономической выгоды от применения предлагаемой автором технологии модификации порошков карбидов переходных металлов монооксидом кремния с традиционными методами производства карбидной керамики на их основе без дополнительной модификации сырья перед спеканием;

2) из материалов диссертации не ясно, наблюдается ли выигрыш при снижении температуры спекания в отношении результирующих характеристик изделий, получаемых из подвергнутого модификации силицированием материала (в частности, предела прочности), в сравнении с образцами из материала, не подвергнутого силицированию;

3) исходя из того, что спекание образцов в работе осуществлялось при высокой температуре – что подразумевает их дальнейшую высокотемпературную эксплуатацию – имеет смысл оценить характеристики полученных образцов применительно к их высокотемпературной эксплуатации, такие как: термостойкость, высокотемпературные пределы прочности на сжатие и на изгиб, трещиностойкость;

Следует отметить, что все указанные замечания не затрагивают принципиальные положения и выводы диссертационной работы и не влияют на общую положительную оценку.

Заключение

Диссертационная работа Беляева Ильи Михайловича «Химическое модифицирование порошков карбидов переходных металлов монооксидом кремния» представляет собой законченное целостное исследование, которое заключается в изучении химического взаимодействия газа SiO с карбидами переходных металлов 4-5 групп (TiC, ZrC, TaC), приводящего к их силицированию, и в изучении влияния силицирующей обработки карбидных порошков на процессы их спекания и уплотнения.


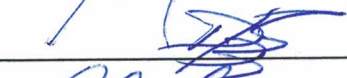



Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (с изменениями на 18.03.2023), а её автор – Беляев Илья Михайлович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Отзыв составлен кандидатом технических (05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов) наук,

Руководителем Научно-исследовательского Центра Специальной Керамики ООО «Научно-технический центр «Бакор» Иконниковым Константином Игоревичем.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании Научно Технического Совета ООО «Научно-технический центр «Бакор»

протокол № мНТС-5 от «12» декабря 2023 г.

Руководитель НИЦ Специальной Керамики, к.т.н.  К.И. Иконников
Ученый секретарь, к.ф.-м.н.  Д.Д. Бернт
Начальник лаборатории пыле-газоочистки, к.т.н.  Д.А. Серебрянский
Заместитель руководителя НИЦ по научно-исследовательской работе, к.т.н.  И.Г. Зимбовский
Заместитель руководителя НИЦ  А.Л. Галганова
Старший научный сотрудник, к.т.н.  Б.Т. Пунцукова

*Подписи Иконникова К.И., Бернта Д.Д., Серебрянского Д.А.,
Зимбовского И.Г., Галгановой А.Л., Пунцуковой Б.Т. заверены
начальником отдела кадров И.С. Овтугиной*

