

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу **Беляева Ильи Михайловича**

«Химическое модифицирование порошков карбидов переходных металлов монооксидом кремния», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Диссертация И.М. Беляева посвящена изучению эффективности поверхностного модифицирования порошков сверхтугоплавких карбидов металлов на примере TiC, ZrC, TaC и их твердых растворов с применением газообразного монооксида кремния с целью уменьшения необходимого термобарического воздействия для формирования плотных керамических материалов. Как известно, керамические материалы на основе данных карбидов, обладающих рекордно высокими температурами плавления, становятся все более востребованными в различных областях науки и техники, связанными с работой в экстремальных условиях – при температурах $>2000-2500^{\circ}\text{C}$, при высокой механической и абляционной нагрузкой. Однако из-за особенностей строения и характера химической связи указанных карбидов металлов для изготовления керамики соответствующего состава необходимо использование очень высоких температур спекания (порядка $2000-2500^{\circ}\text{C}$) и повышенных давлений, что приводит не только к внушительному энергопотреблению, но и к быстрой коррозии пресс-форм и материала аппаратуры, а также к диффузии материала пресс-форм, чаще всего углерода, в состав изделий (что существенно ухудшает их механические свойства, особенно, при повышенных температурах). В связи с этим представленное исследование, результаты которого дают возможность за счет химического изменения поверхностного слоя частиц карбидов металлов под воздействием газообразного SiO повысить энергоэффективность процессов формирования ультравысокотемпературных керамических материалов, несомненно, является **актуальным** с учетом высокого прикладного значения последних.

Научная новизна работы заключается в выявлении химизма высокотемпературного взаимодействия карбидов титана, циркония и тантала с газообразным монооксидом кремния, в частности, в выявлении зависимостей состава образующихся продуктов реакций от состава MC ($M=\text{Ti, Zr, Ta}$), содержания SiO, температуры и длительности процесса. Установлено, что образуются бескислородные кремнийсодержащие продукты (силициды металлов при воздействии SiO на ZrC и TaC и MAX-фаза Ti_3SiC_2 – при воздействии на TiC). Установлено, что для твердых растворов (Zr,Ti)C и (Ta,Ti)C с содержанием TiC $\leq 50\%$ в результате силицирования с помощью SiO наблюдается образование

кристаллических силицидов циркония и тантала, но не формирование новых титаносодержащих фаз. Автором выявлена возможность применения относительно мягких условий горячего прессования (1600 – 1900°C, 25-30 МПа) для получения малопористых керамических материалов за счет химического модифицирования поверхности порошков вышеназванных сверхтугоплавких карбидов металлов. Получена новая информация о процессе взаимодействия SiO с металлическим титаном, включая установление состава поверхностного силицидного слоя $Ti_5Si_3O_x$ ($0.4 \leq x \leq 1$) и подтверждение растворения кислорода в металлическом титане с образованием $\alpha-TiO_y$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$).

Практическая значимость работы заключается в создании и апробации лабораторных установок для высокотемпературной модификации порошковых материалов в атмосфере, содержащей газообразный SiO, позволяющих обеспечить максимально равномерное распределение газообразного реагента, что определяет качество и однородность образующегося продукта реакции. Разработанные подходы могут быть распространены не только на объекты, рассмотренные в диссертации И.М. Беляева, но и на близкие по химической природе материалы, имеют перспективы внедрения в промышленных условиях. Отдельным прикладным достижением автора является доказательство эффективности предложенной идеи поверхностной модификации порошков карбидов титана, циркония, тантала и их твердых растворов для существенного снижения параметров высокотемпературной консолидации с получением малопористых ультравысокотемпературных керамических материалов, что дает возможность значительно повысить энергоэффективность процесса. Изучение же особенностей взаимодействия с SiO металлического титана открывает перспективы использования последнего для химического связывания монооксида кремния в высокотемпературных процессах, а также создает научные основы формирования функциональных слоев $Ti_5Si_3O_x$ на поверхности титановых изделий.

Для установления **степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе**, необходимо кратко проанализировать содержание диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы (178 ссылок) и двух приложений. Объем диссертации составляет 159 страниц и включает в себя 71 рисунок и 22 таблицы. Структура диссертации является традиционной и соответствует требованиям, установленным ВАК России.

Во введении сформулированы актуальность, степень разработанности темы, основная цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения, обоснована достоверность и описана апробация результатов, раскрыт личный вклад автора.

Глава 1 диссертации представляет собой литературный обзор, в котором описаны свойства карбидов и силицидов титана, циркония, тантала, МАХ-фаз, включая Ti_3SiC_2 , монооксида кремния. Кратко рассмотрены методы получения газообразного SiO и его реакционная способность при взаимодействии с различными металлами и TiC. В результате сделан вывод о перспективности силицирования порошков карбидов металлов с целью оптимизации последующих процессов спекания керамических материалов.

Во **второй методической главе** автором перечислены использованные реактивы, подробно раскрыты методики экспериментов по подготовке и получению всех объектов исследования, методы изучения полученных материалов. Отмечены основы термодинамических расчетов, выполненных в диссертации.

В основополагающей **Главе 3** подробно описан ход разработки и апробации лабораторной установки на примере процесса силицирования порошка TiC. В частности, термодинамически обоснован состав Si+SiO в качестве источника SiO, рассмотрены химические поглотители SiO, которые позволят сохранить работоспособность печного оборудования, и среди проанализированного ряда материалов (БАУ, гранулы TiO_2 , порошок и полоски титана) выделен металлический титан. Приведены схемы спроектированных лабораторных установок и экспериментально показана максимальная эффективность реактора типа Д (с точки зрения максимальной однородности получаемого продукта), в котором тигель с генерирующей смесью помещается непосредственно в плоские тигли с порошком TiC. Установлено влияние на содержание Ti_3SiC_2 в порошке TiC в результате воздействия газообразного SiO не только температуры, но длительности процесса и содержания SiO в газовой фазе.

В рамках **Главы 4** подробно изучены процессы взаимодействия порошков TiC, ZrC, TaC с газом SiO при температурах $1400^\circ C$ в течении 60 мин. Установлено, что для порошка TiC характерно образование только фазы Ti_3SiC_2 , для ZrC – ZrSi, а для TaC – свойственно формирование смеси силицидов $TaSi_2$ и Ta_5Si_3 . Причем для образца карбида тантала, предварительно обогащенного углеродом, отмечено наличие исключительно $TaSi_2$. Для образцов порошков ZrC и TaC выявлена линейная зависимость прироста массы в результате силицирования от массы SiO. Изучены микроструктура, фазовый состав и распределение элементов в образующихся композиционных продуктах.

Отдельно необходимо отметить выполненные эксперименты по получению композиционных порошков в системах TiC-ZrC и TiC-TaC и изучению их взаимодействия с газообразным SiO. Диссертантом установлен факт кардинального влияния состава твердых растворов на фазовый состав продукта силицирования: при содержании TiC $\leq 50\%$ среди продуктов силицирования найдены лишь силициды циркония или тантала (в зависимости от системы), а для

образца $0.8\text{TiC}-0.2\text{TaC}$ независимо от содержания SiO среди кристаллических продуктов реакции найдена лишь МАХ-фаза Ti_3SiC_2 , количество которой изменялось в зависимости от загрузки смеси $\text{Si}+\text{SiO}_2$.

Глава 5 посвящена изучению влияния силицирования порошков карбидов металлов на их спекание в процессе горячего прессования при умеренных температурах. Установлено, что скорость уплотнения и плотность образующихся керамических материалов для модифицированных порошков гораздо выше по сравнению таковой для исходных МС ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ta}$). Изучены микроструктура и распределение базовых элементов в сформированных образцах, определены некоторые механические свойства, выявлены их зависимости от состава порошков (содержания модифицирующего компонента).

В **Главе 6** систематически изучено взаимодействие газообразного SiO с металлическим титаном. Показано, что при этом формируется силицидная поверхностная область из пористого слоя $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{O}_x$ ($0.4 \leq x \leq 1$), под которым происходит внедрение атомов кислорода в кристаллическую решетку титана с образованием твердого раствора $\alpha\text{-TiO}_y$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$).

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации **положения, выводы и рекомендации являются полностью научно обоснованными**, базируются на объемном проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных физико-химических методов исследования.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных методов исследования, согласованностью полученных данных между собой и с известными данными других исследователей.

Материал, представленный в диссертации, прошёл широкое обсуждение на всероссийских и международных конференциях. Количество статей и перечень научных журналов, в которых опубликованы основные результаты работы, соответствуют требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы. В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники.

При общей положительной оценке у оппонента возникли по диссертации И.М. Беляева **следующие вопросы и замечания**:

1. С моей точки зрения, диссертанту следовало большее внимание уделить написанию литературного обзора, поскольку в данной редакции в нем содержится несколько необоснованных и неподтвержденных источниками утверждений, например, что «*Наиболее важными карбидами переходных металлов являются карбиды металлов 4-5 групп*» при

существовании других практически важных карбидов металлов, в частности, WC , или о перспективности керамики на основе TiC , ZrC и TaC для изготовления «*носовых обтекателей, передних кромок ракет и сверхзвуковых транспортных средств*» при очень низкой стойкости к окислению данных веществ.

2. К сожалению, не указано содержание избыточно введенного углерода в исходный порошок TaC , несмотря на то, что автором экспериментально установлена важность науглероживания для управления составом модифицирующего компонента и, далее, ходом спекания керамики.

3. Вероятно, рентгенограммы для экспериментов с силицированием TiC следовало бы записывать в более широком интервале углов с учетом того, что для МАХ-фаз, включая Ti_3SiC_2 , характерен очень показательный рефлекс при $2\theta \sim 10^\circ$.

4. Автором установлены линейные зависимости между приростом массы порошков ZrC и TaC и количеством образующегося SiO (реактор Д, Рис. 4.4 и Рис. 4.12). Предполагает ли диссертант существование некоторого насыщения или в данных условиях возможно полное превращение карбидов металлов в соответствующие силициды?

5. В главе 5.1, посвященной спеканию индивидуальных и силицированных порошков TiC , отсутствуют данные о степени модификации последних. Кроме того, возникает вопрос, наблюдалось ли образование вторичной фазы TiC и силицидов титана в результате термического распада Ti_3SiC_2 при высокотемпературном спекании композиционных порошков. Подтверждена ли двухфазность полученной керамики с применением РФА? Изучались ли механические свойства полученных материалов на основе TiC ?

6. Таблицы 5.1 и 5.2 механических свойств керамических материалов на основе ZrC и TaC , соответственно, было бы правильно дополнить данными об их пористости.

В работе присутствуют опечатки, неудачные выражения и погрешности (например, «методомами», «Сильно растворяется», «заплывчатыми» (про зерна порошка), «рентгеновские пики» и т.п.), что, в общем, свойственно для объемных текстов и не портит общего положительного впечатления о представленном материале.

Указанные замечания не затрагивают существа работы и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных, научную значимость и корректность сделанных выводов диссертационной работы И.М. Беляева.

Изложенные результаты диссертационной работы **соответствуют**

паспорту специальности 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и изделий (отрасль науки – технические) по направлениям исследований: **п 1.** «Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы (СиТНМ): по химическому составу – оксиды, их соединения, нитриды; по структуре слагающих фаз: кристаллические (монокристаллические, поликристаллические, нанокристаллические); по особенностям технологии, строению и функциональному назначению: керамика, огнеупоры, порошки, композиционные материалы на основе СиТНМ (керметы, композиционные керамические, нано-композиционные, функционально-градиентные материалы); по размерным параметрам – наноразмерные, порошковые, волокна, пленки, покрытия, объемные (монолитные) материалы.»; **п. 2.** «Физико-химические принципы технологии материалов и изделий из СиТНМ: стадии подготовки исходных материалов, формования заготовок или изделий, их упрочнения, высокотемпературных процессов, обработки материалов и изделий для придания им требуемых свойств, формы и размеров. Конструирование изделий и оснастки. Технологические схемы производства материалов и изделий. Ресурсо- и энергосбережение.»; **п. 3.** «Физико-химические свойства конденсированных состояний фаз и веществ в коллоидно-дисперсном состоянии; гетерогенных концентрированных систем твердое – жидкое, твердое – газ, твердое – жидкость – газ в конденсированном и свободно-дисперсном состоянии; исходных материалов; полупродуктов; готовых материалов и изделий в зависимости от химико- минерального состава и структуры (химические, механические, термические, термомеханические, электрофизические, электромагнитные, сегнетоэлектрические, оптические и др.). Диаграммы состояния. Полиморфные переходы. Равновесные и неравновесные состояния.».

В рамках диссертации поставлена и решена **важная и актуальная научная задача**, получены научные результаты, способствующие развитию технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов: разработан метод и оборудование для модифицирования порошков свертугоплавких карбидов металлов (TiC, ZrC, TaC) с применением газофазного силицирования монооксидом кремния при умеренных температурах, что позволяет значительно смягчить условия термобарического воздействия при изготовлении практически важных керамических материалов на их основе. Полученные автором результаты создают предпосылки для получения практически востребованных неорганических функциональных материалов с улучшенными характеристиками.

На основании вышеизложенного можно заключить, что по актуальности, научной новизне, объему и качеству экспериментального материала, практической значимости, по совокупности полученных результатов диссертационная работа «Химическое модифицирование порошков карбидов переходных металлов монооксидом кремния» отвечает всем требованиям,

предъявляемым ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ к кандидатским диссертациям в соответствии с п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, а её автор, Беляев Илья Михайлович, достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН),
доктор химических наук,
специальность:
1.4.1 – неорганическая химия.


Симоненко Елизавета Петровна

19 января 2024 года



Почтовый адрес: 119991, г Москва, Ленинский пр. 31, ИОНХ РАН
Тел.: +7 (495) 775 65 85, доб. 108
E-mail: ep_simonenko@mail.ru