ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.078.04
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело №_____

решение диссертационного совета от 14 февраля 2024 г. № 2-2024

О присуждении БЕЛЯЕВУ ИЛЬЕ МИХАЙЛОВИЧУ, гражданство РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Химическое модифицирование порошков карбидов переходных металлов монооксидом кремния» по специальности 2.6.14. – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» принята к защите 30 ноября 2023 года, протокол № 13-2023, диссертационным советом 24.1.078.04 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119334, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, созданным приказом Минобрнауки РФ № 714/нк от 02.11.2012 г.

Соискатель, Беляев Илья Михайлович, 1991 года рождения, в 2014 году окончил Сыктывкарский государственный университет по специальности «Химия» с присвоением квалификации «Химик» и поступил в аспирантуру Института химии Коми НЦ УрО РАН по направлению 04.06.01 «Химические науки». Срок обучения в аспирантуре с 01 ноября 2014 года по 31 октября 2019 года. Кандидатские экзамены по иностранному языку (английский) и по истории и философии науки сданы в 2015 году в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения

Российской академии наук». Кандидатский экзамен по научной специальности 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов сдан в 2023 году в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. С 2014 года и по настоящее время Беляев И.М. работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории керамического материаловедения Института химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

Диссертация Беляева И.М. выполнена в лаборатории керамического материаловедения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент, **Истомин Павел Валентинович**, ведущий научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

1) Симоненко Елизавета Петровна, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН);

2) Лемешев Дмитрий Олегович, кандидат технических наук, декан факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров «Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Общество с ограниченной ответственностью **«Научно-технический центр «Бакор»** в своем положительном отзыве,

составленном к.т.н. Иконниковым К.И., руководителем Научно-исследовательского Центра Специальной керамики ООО «Научно-технический центр «Бакор», и утвержденном первым заместителем генерального директора – исполнительным директором ООО «Научно-технический центр «Бакор», к.т.н. Красным А.Б., отмечают, что 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. **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**.

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. (в актуальной редакции), 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 рассмотрен и утвержден на заседании Научно Технического Совета ООО «Научно-технический центр «Бакор» (протокол № мНТС-5 от «12» декабря 2023 года).

Ведущая организация в своем положительном отзыве задает соискателю следующие вопросы:

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 подвергшегося модификации силицированием материала (в частности, предела прочности), в сравнении с образцами из материала, не подвергавшегося 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.

Все указанные замечания не затрагивают принципиальные положения и выводы диссертационной работы и не влияют на общую положительную оценку.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высоким уровнем компетенций, наличием публикаций в рецензируемых научных журналах и достижений в области керамических и композиционных материалов. Высокая научная квалификация и авторитет официальных оппонентов и ведущей организации позволяет им объективно оценить научную и практическую значимость представленной диссертационной работы.

По теме диссертационной работы Беляевым И.М. опубликовано 18 печатных работ, из них 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 14 тезисов докладов.

Основные публикации по теме диссертации:

1) Взаимодействие металлического титана с газом SiO / **И.М. Беляев**, П.В. Истомин, Е.И. Истомина // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 9. – С. 934-942. – DOI: 10.7868/S0002337X17090056.

Reaction of metallic titanium with SiO gas / **I.M. Belyaev**, P.V. Istomin, E.I. Istomina // Inorganic Materials. – 2017. – Vol. 53. – № 9. – P. 916-922. – DOI: 10.1134/S0020168517090023.

Соискателем исследовано силицирование металлического титана в газовой атмосфере SiO при 1350°С. Установлено, что толщина слоя $Ti_5Si_3O_x$*, образующегося в ходе взаимодействия, и концентрация кислорода, внедряющегося в кристаллическую решетку титана с образованием твердого раствора (α-Ti(*O_y*)), зависят от интенсивности и продолжительности силицирования.*

2) Силицирование порошков карбидов тантала и циркония в газовой атмосфере SiO / **И.М. Беляев**, П.В. Истомин, Е.И. Истомина // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – № 8. – С. 823-830. – DOI: 10.1134/S0002337X1808002X.

Silicidation of tantalum carbide and zirconium carbide powders in a gaseous SiO environment / **I.M. Belyaev**, P.V. Istomin, E.I. Istomina // Inorganic Materials. – 2018. – Vol. 54. – № 8. – P. 779-786. – DOI: 10.1134/S0020168518080022.

Соискателем исследовано силицирование порошков карбида тантала и карбида циркония в газовой атмосфере SiO при 1400°С. Изучены фазовые превращения, проанализированы продукты силицирования и закономерности протекания силицирующей термообработки карбидных порошков.

3) Получение и свойства керамики на основе карбида тантала, модифицированного газом SiO / **И.М. Беляев**, П.В. Истомин, Е.И. Истомина,

А.С. Лысенков, К.А. Ким // Новые огнеупоры. – 2020. – № 11. – С. 27-33. – https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-11-27-33.

Preparation and properties of ceramics based on tantalum carbide modified by SiO gas / **I.M. Belyaev**, P.V. Istomin, E.I. Istomina, A.S. Lysenkov, K.A. Kim // Refractories and Industrial Ceramics. – 2021. – Vol. 61. – № 6. – P. 649-654. – DOI 10.1007/s11148-021-00536-1.

Соискателем исследованы процессы, происходящие при спекании химически модифицированных порошков карбида тантала методом горячего прессования. Изучены фазовый состав, микроструктурные особенности и прочностные характеристики полученной высокоплотной керамики на основе химически модифицированных порошков карбида тантала.

4) Силицирование карбидных фаз в системах Ti-Ta-C и Ti-Zr-C в газовой атмосфере SiO / **И.М. Беляев**, П.В. Истомин, Е.И. Истомина // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58. – № 5. – С. 513-520. – DOI: 10.31857/S0002337X22040017.

Silicidation of Carbide Phases in the Ti–Ta–C and Ti–Zr–C Systems in a Gaseous SiO Atmosphere / **I.M. Belyaev**, P.V. Istomin, E.I. Istomina // Inorganic Materials. – 2022. – Vol. 58. – №. 5. – P. 493-500. – DOI: 10.1134/S002016852204001X.

Соискателем исследованы процессы силицирования порошков карбидных фаз в системах Ti–Ta–C и Ti–Zr–C в газовой атмосфере монооксида кремния при 1400°C. Изучены фазовые превращения и закономерности протекания силицирующей термообработки карбидных фаз в тройных системах Ti–Ta–C и Ti–Zr–C.

На автореферат диссертационной работы Беляева И.М. поступило 10 **отзывов**. Все отзывы положительные, часть отзывов содержит вопросы, замечания и рекомендации:

1) **Отзыв** в.н.с. лаборатории химического материаловедения Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской

академии наук, **д.х.н. Баклановой Н.И.**, содержит следующие вопросы и замечания:

– Вряд ли можно считать удачным использование и в названии, и в тексте автореферата термина «модифицирование». Судя по автореферату, речь идет о гетерогенной химической реакции газообразного SiO с твердым телом (карбидами), которая приводит к образованию многофазного твердого продукта. При этом содержание силицидных фаз может достигать 20-30 об.%.

– Каковы причины и механизмы, способствующие уплотнению смесей карбидов и силицидов при более низких температурах по сравнению с температурами уплотнения однофазных порошков?

– Вывод автора о том, что «получаемая керамика является высокоплотной» (с. 21 автореферата) не подкреплен экспериментальными данными по измерению плотности и пористости керамических образцов.

– На с. 18 автореферата автор пишет, что «дальнейшее взаимодействие газа SiO с титаном прекращается». Из текста неясно, с чем это связано: с полным расходованием одного из реагентов (газообразного SiO), или с торможением диффузии газообразного SiO через слой образовавшегося твердого продукта? В подписи к рис. 10 не указано, чем отличаются образцы, снимки которых обозначены как «а, б, …е».

2) **Отзыв** с.н.с. кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» Южно-уральского государственного университета (Национальный исследовательский университет), **д.х.н. Жеребцова Д.А.**, содержит следующее замечание:

– В качестве замечания можно отметить недостаток сведений в автореферате о количестве кислорода, входящего в состав силицированных порошков карбидов титана, циркония и тантала в результате их взаимодействия с газообразным SiO.

3) **Отзыв** директора отделения Оптических и Информационных Технологий (ОиИТ) Акционерного общества «Научно-исследовательский институт Научно-производственное объединение «ЛУЧ», **к.т.н. Чеснокова Д,А.**, содержит следующее замечание:

– В автореферате представлены результаты силицирования твердых растворов TiC-ZrC и TiC-TaC, но не указано каким методом и при каких условиях получены данные твердые растворы, так же нет характеристик этих твердых растворов до силицирования.

4) **Отзыв** заведующего лабораторией нестехиометрических соединений Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), в.н.с, **к.ф.-м.н. Курлова А.С.,** содержит следующие вопросы:

– Известно, что рассматриваемые в работе карбиды являются нестехиометрическими соединениями с широкими областями гомогенности, внутри которых свойства карбидов могут заметно меняться. Контролировался ли состав (нестехиометрия) карбидов до и после силицирования, а также в спеченной керамике?

– Проводились ли испытания полученных керамик при температурах выше их температур спекания? Как сказывается присутствие силицидов в составах спеченных керамик на их жаропрочности?

5) **Отзыв** заведующего кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет)», **профессора, д.т.н. Пантелеева И.Б.** и доцента кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов **доцента, к.т.н. Вихмана С.В.,** содержит следующие замечания:

– Таблицы 1–5 автореферата содержат информацию о массе образцов до и после силицирования. На наш взгляд, в автореферате достаточно

ограничится значениями изменения массы. Кроме того, для измерения массы образцов некорректно применять термин «весовой анализ».

– Оставлен без должных комментариев факт существенного повышения предела прочности при изгибе у образца КТС 4 (табл. 7), хотя прочность этого образца достигает 530 МПа и на 150-200 МПа выше прочности образцов КТС 1–3.

6) **Отзыв** г.н.с. лаборатории «Аддитивных технологий» Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской Академии наук, **д.ф.-м.н. Казанцевой Н.В.**, содержит замечание:

– Выводы, сделанные в представленной работе, являются констатацией наблюдаемых экспериментальных фактов, при этом нет объяснений, с чем связан селективный характер силицирования карбидов титана, циркония, тантала или твердых растворов (Zr,Ti)C и (Ta,Ti)C.

7) **Отзыв** профессора кафедры «Материаловедение и нанотехнологии» Белгородского государственного национального исследовательского университета, **профессора, д.т.н. Салищева Г.А.**, содержит вопросы и замечания:

– Уплотнение силицированных порошков TiC, согласно рисунку 7, происходит существенно эффективнее, чем несилицированных, а также и порошков других карбидов. Диссертант связывает этот эффект с образованием Ti_3SiC_2. Между тем природа этого эффекта не обсуждается. В чем заключается влияние силицида на уплотнение порошков?

– Спекание силицированных порошков существенно улучшает их плотность, судя по полученным результатам. Однако в работе не приводятся крайне важные для практического применения данные плотности спеченных образцов. Каковы значения плотности?

8) **Отзыв** доцента кафедры химии Института Естественных наук Сыктывкарского государственного университета имени Питирима Сорокина, **к.х.н. Жук Н.А.**, содержит следующие вопросы:

– При разработке оптимальной схемы реактора автор исследования варьировал содержимое тигельной сборки. В связи с этим несколько вопросов. Насколько оправдана многоэтажность тигельной сборки? Как изменяется состав продуктов в контейнерах в зависимости от положения контейнера с источником SiO и степенью измельчения порошков карбидов. Фиксировались ли продукты взаимодействия материала тиглей с компонентами реакционной смеси?

– В автореферате лишь частично раскрыта тема взаимодействия твердых растворов карбидов металлов с монооксидом кремния. В частности, не описаны синтез, состав и характеризация твердых растворов. В связи с этим не понятны обозначения типа (Zr,Ti)C или (Ti,Zr)C и составы этих фаз. Каким образом автор готовил образцы с составом 94 об.% (Ta,Ti)C – 6 об.% (Ti,Ta)C (Табл. 5, стр. 14)?

– На основании каких экспериментальных данных автор работы утверждает об образовании твердых растворов состава $Ti_5Si_3O_x$ ($0.4 \leq x \leq 1$) при высокотемпературном силицировании титана. К какому типу твердых растворов эта фаза относится?

9) **Отзыв** профессора кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций» Пермского национального исследовательского политехнического университета, **д.т.н. Каченюка М.Н.**, содержит замечания:

– На странице 8 автореферата указано, что титановые полоски улавливают газ SiO с образованием кристаллической фазы Ti_5Si_3 без образования побочных газообразных продуктов. Непонятно, куда уходит кислород, содержащийся в SiO.

– В практической значимости указано, что титан способен химически связать газ SiO в количестве до 30-31% от своей массы. Однако далее по тексту автореферата максимальное зарегистрированное поглощение

кислорода соответствует 25-27%. Неясно, чем обусловлено расхождение данных.

– На странице 11 в 5 строке автореферата предполагалось указание массы, которое пропущено.

– Не указано, каким методом и с помощью какого программного обеспечения проводились количественные расчёты по рентгенограммам.

– Не указана методика определения трещиностойкости, а её выбор является определяющим для оценки данной характеристики у керамических материалов.

10) **Отзыв** заведующего научной лабораторией электровзрывного напыления высоконадежных покрытий Сибирского государственного индустриального университета, **доцента, д.т.н. Романова Д.А.**, без замечаний и вопросов.

В дискуссии по диссертационной работе приняли участие: д.х.н. Беляков А.В. (РХТУ им. Д.И. Менделеева); чл.-корр. РАН, д.т.н. Комлев В.С.(ИМЕТ РАН); академик РАН, д.х.н. Бузник В.М.(ВИАМ); д.т.н. Кольчугина Н.Б.(ИМЕТ РАН); к.г.-м.н. Ивичева С.Н. (ИМЕТ РАН); д.х.н. Падалко А.Г. (ИМЕТ РАН); д.х.н. Каргин Ю.Ф.(ИМЕТ РАН); д.т.н. Чернявский А.С. (ИМЕТ РАН); д.х.н. Кецко В.А. (ИОНХ РАН).

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработана** методика высокотемпературного силицирования тугоплавких карбидных порошковых материалов газообразным монооксидом кремния;
- **изучены** микроструктурные изменения и фазовые превращения, при взаимодействии карбидов переходных металлов 4-5 групп (TiC, ZrC, TaC) и их твёрдых растворов с монооксидом кремния;
- **выявлен** селективный характер взаимодействия монооксида кремния с твердыми растворами карбидов (Zr,Ti)C и (Ta,Ti)C, проявляющийся в

преимущественном силицировании циркония и тантала, и отсутствием кремнийсодержащих соединений титана в продуктах реакции;

- **установлено**, что химическое модифицирование порошков карбидов TiC, ZrC, TaC и их твердых растворов взаимодействием с монооксидом кремния 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 монооксидом кремния. Силицирование приводит к формированию на поверхности титана слоя оксисилицида титана $Ti_5Si_3O_x$ ($0.4 \leq x \leq 1$). Одновременно с этим происходит внедрение атомов кислорода в кристаллическую решетку α-титана с образованием твердого раствора α-$Ti(O_y)$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

спроектирован специализированный лабораторный химический реактор для высокотемпературной силицирующей обработки порошковых материалов монооксидом кремния. Конструкция реактора обеспечивает равномерное распределение потока газообразного SiO над зоной реакции;

предложен способ получения плотноспеченной керамики на основе карбидов переходных металлов 4-5 групп (TiC, ZrC, TaC) путем горячего прессования карбидных порошков, предварительно подвергнутых химическому модифицированию монооксидом кремния;

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

на основе реакции силицирования металлического титана монооксидом кремния **предложен способ формирования** на титановых изделиях функциональных покрытий $Ti_5Si_3O_x$, характеризующихся хорошей адгезией к субстрату.

Оценка достоверности результатов исследований выявила:

Достоверность, оригинальность и научная новизна результатов работы подтверждены применением комплекса современных методов исследования, большим объемом полученных экспериментальных данных, воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов с литературными данными, публикациями в рецензируемых научных изданиях и участием на конференциях всероссийского и международного уровня.

Личный вклад автора:

Автором лично получены все экспериментальные данные, проводилась подготовка образцов к исследованиям, проведен анализ литературных данных по заявленной тематике, обобщены результаты исследований. При непосредственном участии разработана и освоена методика силицирования порошковых материалов монооксидом кремния.

Диссертационный совет констатирует, что диссертация Беляева Ильи Михайловича является законченной научно-квалификационной работой, направленной на получение композиционных керамических материалов на основе тугоплавких карбидов переходных металлов 4-5 групп (TiC, ZrC, TaC), химически модифицированных силицирующей обработкой монооксидом кремния. По своему содержанию диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

На заседании 14.02.2024 г. диссертационный совет 24.1.078.04 пришел к выводу о том, что диссертация Беляева Ильи Михайловича по своей актуальности и практической значимости соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней»,

утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями в актуальной редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Беляев Илья Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 7 докторов наук по научной специальности 2.6.14 и технической отрасли наук, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 14, против присуждения ученой степени – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Зам. председателя
диссертационного совета 24.1.078.04,
чл.-корр. РАН, д.т.н. В.С.Комлев

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.078.04,
к.г.-м.н. С.Н. Ивичева

14.02.2024 г.