

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д002.060.04 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

дата защиты 15.05.2014 протокол № 3-2014

О присуждении Титову Дмитрию Дмитриевичу ученой степени
кандидата технических наук.

Диссертация «Влияние дисилицида вольфрама и модифицирующих добавок на свойства керамики на основе MoSi_2 » в виде рукописи по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов принята к защите 12 декабря 2013 г., протокол №9-2013 диссертационным советом Д002.060.04 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 49, созданного приказом №2260-2872 от 28.12.2009.

Соискатель, Титов Дмитрий Дмитриевич, гражданство РФ, младший научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа керамических материалов № 33 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В период подготовки диссертации обучался в очной аспирантуре ИМЕТ РАН, место и должность не менялись.

Научный руководитель – доктор химических наук, заведующий лабораторией физико-химического анализа керамических материалов № 33 Каргин Юрий Федорович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1) Лукин Евгений Степанович, гражданство РФ, доктор технических наук Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, адрес: 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9

2) Тарасовский Вадим Павлович, гражданство РФ, кандидат технических наук, Закрытое Акционерное Общество Научно-технический центр «Бакор», адрес: Москва, НАО, Новомосковский административный округ, Южная улица, 17)

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела РАН, составленный с.н.с., к.т.н. Гнесиным Борисом Абрамовичем и заведующим лабораторией и руководителем семинара «Физическое металловедение», д.ф.-м.н. Страумовым Борисом Борисовичем, утвержденное директором ИФТТ РАН, член.-корр. РАН Кведером Виталием Владимировичем.

Отмечая, что по уровню исследований, научной и практической значимости, новизне, достоверности и важности полученных в ней результатов, данная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. №842, а ее автор Титов Дмитрий Дмитриевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов». Ведущая организация делает замечания и задает соискателю следующие вопросы:

1. Представление о гексагональном дисилициде молибдена, как о высокотемпературной модификации не является единственным. В современной литературе эту модификацию чаще считают неравновесной и метастабильной (к стр. 13);

2. На стр. 42 и 43 диссертант использует термин «изъязвление», предпочтительнее использовать термин «чума силицидов»;
3. На стр. 45 и 48 следовало бы, на наш взгляд, писать не о заполнении трещин кварцем, а о заполнении их кремнеземом. Последний термин шире, не связан с конкретной кристаллической модификацией кремнезема, соответствует действительности даже в случае образования жидкой фазы;
4. На стр. 72 для процесса в вакууме или в атмосфере аргона было бы лучше использовать термин «отжиг», а не «обжиг»;
5. В ссылке 69 в списке литературы фамилия автора пишется «Aikini», но не «Aikene».
6. Имеется общее пожелание: внимательнее подходить к вопросам оформления рукописи.

Обоснование выбора ведущей организации и официальных оппонентов:

Ведущая организация ИФТТ РАН решает широкий круг научных и прикладных задач, связанных с разработкой и исследованием высокотемпературных керамических материалов, в том числе на основе дисилицида молибдена и дисилицида вольфрама. Официальный оппонент Лукин Евгений Степанович является признанным специалистом в области керамических материалов на основе дисилицида молибдена. Официальный оппонент Тарасовский Вадим Павлович является известным специалистом в области высокотемпературной керамики.

В диссертационный совет поступило **8 отзывов** на автореферат. Все отзывы положительные, в некоторых имеются замечания и рекомендации.

1. Отзыв Профессора кафедры «Материаловедения и технологии обработки материалов» «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского доктора технических наук Шляпина С.Д. без замечаний.

2. Отзыв Директора Институт Новых Материалов и Нанотехнологий Научного Исследовательского Технологического Университета МИСиС

доктора физико-математических наук Калошкина Сергея Дмитриевича содержит следующее замечание:

Неясно, насколько значимыми являются различия прочности композитов при испытаниях их на изгиб. Не приведены статистические данные и сведения о погрешностях измерений, которые для хрупких материалов могут быть значительными. В работе отмечается важность фазово-структурного состояния, но какая структура является оптимальной с точки зрения механических свойств из автореферата остается непонятным.

3. Отзыв главного научного сотрудника Федерального Бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, доктора химических наук, профессора Юхина Юрия Михайловича содержит следующее замечание:

В автореферате указано, что композиты, полученные из порошков твердых растворов молибдена, вольфрама и кремния, синтезированных СВС-методом, имеют прирост прочности при изгибе до 15% относительно композитов, полученных твердофазным синтезом дисилицида молибдена и дисилицида вольфрама, благодаря лучшему распределению компонентов в система. На наш взгляд, в автореферате следовало бы более подробно остановиться на способах синтеза композитов. Например, указать, что твердофазный синтез осуществлялся за одну стадию или были при синтезе последующие измельчения и спекания.

На рис.9 автореферата приведены значения относительной плотности и прочности при изгибе для композитов, содержащих добавки оксида алюминия. На наш взгляд, следовало бы привести данные значения и в случае отсутствия оксида алюминия.

4. Отзыв главного научного сотрудника, доктора технических наук Красильникова Артура Владимировича и кандидата физико-математических наук Кусова Андрея Леонидовича из Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения» г. Королев содержит следующее замечание:

Автор привел скрупулезное исследование кинетики окисления рассматриваемой им керамики при температурах до 750°C. Предел по температуре определяется некорректностью измерений, связанной с началом испарения материала при больших температурах. Из автореферата не ясно, при каких температурах будут эксплуатироваться изделия, для которых предназначен изучаемый материал и достаточно ли указанного предела по температурам для полноценного анализа материала. Прочностные свойства керамики изучались при комнатной температуре, тогда как эксплуатация материала предполагает повышенные температуры, поэтому не понятно, сохранит ли материал свои прочностные свойства и не будет ли прочность по другому зависеть от добавок по сравнению с комнатной температурой.

5. Отзыв старшего научного сотрудника лаборатории керамического материаловедения Института химии Коми научного центра Уральского Отделения РАН, доцента, кандидата химических наук Истомина П.В. содержит следующее замечание:

В качестве замечания следует отметить, что в автореферате не приведены данные рентгеновской дифрактометрии о фазовых составах полученной керамики. Эти данные, как известно, являются ценным источником информации о структурных изменениях, происходящих в процессе спекания, и позволяют судить о механизмах формирования керамического тела.

6. Отзыв заведующего научно-исследовательской лабораторией электронной микроскопии и электронографии Воронежского государственного технического университета доктора физико-математических наук, профессора Кущева Сергея Борисовича. содержит следующие замечания:

В автореферате на стр. 10 автор делает заключение о том, что «композиции являются многофазными, содержат зерна не полностью взаимодействовавших исходных компонентов MoSi_2 и WSi_2 , а также области твердых растворов $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$ между ними» и ссылается на рис.3, из которого это не следует. В автореферате присутствуют опечатки. Так,

например, на стр. 6 есть фраза «с изометричными зернами», на стр. 11 на рис. 4 нет «а» и «б», а в подписи они есть и т.д.

7. Отзыв кандидата технических наук, начальника сектора отдела конструкционной керамики ОАО «Центральный научно-исследовательский институт материалов» Перевислова Сергея Николаевича содержит следующие замечания:

Чем вызван выбор в качестве армирующей добавки нитрида кремния при спекании композита на основе MoSi_2 ? Не пробовал ли диссертант вводить в состав материала в качестве армирующей добавки нитевидные кристаллы нитрида кремния.

Почему диссертант не попробовал использовать в качестве добавки карбид кремния, обладающий большей стойкостью к окислению при высокой температуре.

8. Отзыв профессора кафедры «Химических технологий» Владимирского государственного университета, кандидата технических наук Сыроева Эдуарда Павловича содержит следующее замечание:

Список используемой литературы зарубежных авторов явно недостаточен, и использованная литература имеет более чем 20-летний срок давности.

В дискуссии приняли участие:

Член-корреспондент РАН, доктор технических наук Алымов Михаил Иванович (директор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Структурной Макрокинеки РАН); доктор технических наук Панов Владимир Сергеевич (профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»); академик РАН, доктор химических наук Бузник Вячеслав Михайлович (главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук); к.т.н. Подзорова Людмила Ивановна (помощник заведующего лабораторией №19, Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук); член-корреспондент РАН, доктор технических наук Баринов Сергей Миронович (заведующий лабораторией керамических композиционных материалов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук); академик РАН, доктор химических наук Солнцев Константин Александрович (директор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук);

Соискателем Титовым Дмитрием Дмитриевичем опубликовано 24 работах, из них 8 статей в рецензируемых журналах, в том числе 5 статей по теме диссертации, которые включены в перечень журналов, утвержденный ВАК.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Титов Д.Д. «Влияние оксидных добавок на свойства дисилицида молибдена» // Перспективные материалы. Специальный выпуск (5), «Материалы V Российской ежегодной конференции молодых ученых, сотрудников и аспирантов», (2008) стр. 352-357.

2. Титов Д.Д., Попова Н.А., Глухов А.Н., Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф. «Влияние добавок на свойства керамики на основе дисилицида молибдена» // Перспективные материалы. Специальный выпуск (6) часть 2, «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (2008), стр. 140-145.

3. Титов Д.Д. «Влияние добавки каолина на низкотемпературное окисление композиционного материала на основе дисилицида молибдена» // IV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Сборник статей (2009), стр. 259-264.

4. Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Попова Н.А., Лысенков «Новые композиционные материалы на основе дисилицида молибдена»

//Перспективные материалы. Специальный выпуск (11), «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», (2011), стр. 493–499.

5. Титов Д.Д. «Получение керамики $\text{MoSi}_2\text{--WSi}_2$ с добавками поликарбосилана и алюмоксана» Перспективные материалы. Специальный выпуск, «Материалы VIII Российской ежегодной конференции молодых ученых, сотрудников и аспирантов», (2011) стр. 404-406.

6. Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Попова Н.А., Горшков В.А., «Влияние содержания вольфрама и добавок алюмосиликатов магния на окисление и прочностные свойства композитов $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ » // Материаловедение, М., № 7 (2012) стр. 45-50 (Переведена на английский язык: D.D. Titov, Yu.F. Kargin, A.S. Lysenko, N.A. Popova and V.A. Gorshkov «Influence of WSi_2 Content and Addition of Magnesium Alumosilicates on Oxidation and Strength Propertius of $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ Composites» // J. Inorg. Mat: App. Res. V 4, № 1, (2013), P. 66-70).

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Исследовано влияние WSi_2 в интервале от 10 до 70 мас.% на свойства композитов $\text{MoSi}_2\text{--WSi}_2$, полученных в интервале температур от 1400° до 1800°C . Установлена экстремальная зависимость предела прочности при изгибе от концентрации WSi_2 . Максимальный предел прочности наблюдается при содержании в композите 30 мас.% WSi_2 . Показано, что характер распределения WSi_2 влияет на свойства композитов. Наблюдается прирост предела прочности до 15% для композитов, полученных из порошков твердых растворов $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$ синтезированных СВС-методом из Mo , W и Si , относительно композитов полученных твердофазным синтезом MoSi_2 и WSi_2 .

2. Установлено, что использование Al-органического связующего для получения керамики MoSi_2 и $\text{MoSi}_2\text{--WSi}_2$ приводит к увеличению предела прочности при изгибе до 245 МПа и повышению стойкости к низкотемпературному окислению в интервале температур от 500° до 750°C , благодаря уменьшению пористости и увеличению относительной плотности композита. Определены параболические константы окисления композитов, К

$[кг^2/м^4*с]: Mo_{0,7}W_{0,3}Si_2 + 5 \text{ мас.}\% Al_2O_3 = 8,9E-9.$

3. Изучено влияние морфологии зерен порошков нитрида кремния на свойства композитов $MoSi_2-Si_3N_4$, получены композиты с содержанием от 1 до 20 мас.% Si_3N_4 . Изучены прочность и низкотемпературное окисление образцов на воздухе при $750^\circ C$. Определены параболические константы окисления композитов, $K [кг^2/м^4*с]$: чистый $MoSi_2 = 6,1E-08$; 1 мас.% $Si_3N_4 = 3,09E-11$; 2,5 мас.% $Si_3N_4 = 1,49E-10$; 10 мас.% $Si_3N_4 = 5,81E-11$; 20 мас.% $Si_3N_4 = 4,06E-10$. Установлено, что применение нитрида кремния волокнистой структуры приводит к повышению предела прочности композита $MoSi_2-Si_3N_4$ до 400 МПа, прочность образцов при использовании равноосных кристаллитов Si_3N_4 составляет не более 170 МПа.

Теоретическая значимость исследования заключается в разработке новых керамических материалов в системе $MoSi_2-WSi_2$, с модифицирующими добавками (оксидов и нитридов). Рассчитаны параболические константы скорости окисления для композитов $MoSi_2-WSi_2$ + модифицирующие добавки (каолин, алюмосиликаты магния, «Алюмоксан», нитрид кремния).

Применительно к проблематике диссертации использован комплекс базовых методов исследования: гранулометрический анализ, петрографические исследования, дифференциальный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, определение плотности, определение механической прочности, измерение микротвердости и измерение электросопротивления.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в следующем:

Во-первых, установлено, что керамические композиты, полученные из порошков твердых растворов $Mo_{1-x}W_xSi_2$, синтезированных СВС-методом, имеют предел прочности при изгибе на 15% выше относительно композитов, полученных твердофазным синтезом $MoSi_2$ и WSi_2 , благодаря однородному распределению компонентов в системе.

Во-вторых, предложен способ модифицирования композитов $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ оксидом алюминия в виде Al-органической добавки, играющей роль связующего. Получены образцы керамики MoSi_2 и $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ с 5 мас.% Al_2O_3 , характеризующиеся равномерным распределением оксида алюминия по межзеренным границам, прочностью при изгибе до 245 МПа и повышением стойкости к низкотемпературному окислению в интервале температур от 500° до 750°С.

Получены композиты $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$, содержащие 1; 2,5 и 5 мас.% Si_3N_4 и установлено, что применение нитрида кремния волокнистой структуры приводит к повышению предела прочности композита $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ до 400 МПа, а Si_3N_4 с изометричными зёрнами не более 170 МПа.

Оценка достоверности результатов исследования подтверждается:

- проведением большого объема экспериментальных работ и применением современных методов исследования;
- все исследования выполнены с использованием современного отечественного и зарубежного аналитического и технологического оборудования;
- работа базируется на последних достижениях в области неорганического синтеза и материаловедения;

Личный вклад соискателя состоит в:

- выполнении всего объема работ по синтезу и исследованию свойств керамических материалов на основе дисилицида молибдена с добавлением модифицирующих добавок;
- обработке и интерпретации экспериментальных данных, формулировке выводов на основе их анализа;
- непосредственном участии автора в апробации результатов работы на международных и российских конференциях;
- подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация Титова Дмитрия Дмитриевича представляет собой законченную научно-

квалификационную работу, в которой содержится решение задачи разработки новых композиционных керамических материалов в системе $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ с добавками каолина, алюмосиликатов магния, Al_2O_3 (в виде «Алюмоксана») и композитов $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$. Данные композиты имеют существенное значение для развития высокотемпературной электропроводящей керамики. Работа соответствует критерия п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. №842.

Диссертационный совет принял решение присудить Титову Дмитрию Дмитриевичу ученую степень кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 8 докторов наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 15, против присуждения учёной степени 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель

диссертационного совета Д 002.060.04,
академик РАН, д.х.н.

Солнцев К.А.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.060.04,
к.г.-м.н.

Ивичева С.Н.