

„СВЕТВЕРЖДАЮ”
директор ИФТТ РАН, член-корр. РАН
_____ Кведер В.В.
_____ апреля 2014 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твёрдого тела Российской академии наук на диссертацию Титова Дмитрия Дмитриевича «Влияние дисилицида вольфрама и модифицирующих добавок на свойства керамики на основе $MoSi_2$ », представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Диссертационная работа Титова Д.Д. посвящена получению поликристаллических материалов на основе дисилицидов молибдена и вольфрама методами порошковой металлургии с использованием оксидных, карбидокремниевых добавок и добавок на основе нитрида и оксинитрида кремния. Целью работы было также установить закономерности формирования плотных, прочных при комнатной температуре, обладающих максимальным электрическим сопротивлением при комнатной температуре, и минимальной скоростью окисления при температуре 750 °С образцов за счёт выбора состава, технологии введения добавок, компактирования и спекания. Интерес к исследованным диссертантом материалам обусловлен перспективой их практического использования в качестве высокотемпературных электронагревателей для работы на воздухе и в других окислительных средах, а также как к силицидным компонентам композиционных материалов более сложного состава. Насколько нам известно, диссертантом было проведено, впервые за долгие годы в России,

комплексное исследование порошковой технологии получения материалов на основе дисилицида молибдена. Материалы на основе дисилицида молибдена относятся к наиболее изучаемым в США, Японии, Китае, в европейских странах и в Индии. При этом основной целью является разработка новых высокотемпературных материалов для применения в авиационном и энергетическом машиностроении, космической и атомной технике. Полученные в диссертационной работе Титова Д.Д. результаты несомненно актуальны и представляют большой научный интерес.

Целями диссертационной работы названы установление закономерностей изменения перечисленных выше свойств керамических материалов в системе $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ с введенными добавками, полученных как твердофазным синтезом, так и спеканием порошков из СВС литых твёрдых растворов $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$. В задачи, решаемые на пути к поставленной цели, входило систематическое исследование влияния на плотность после спекания, на уровень электросопротивления, на изгибную прочность при комнатной температуре и на кинетику окисления при $750\text{ }^\circ\text{C}$ относительного содержания в силицидной фазе вольфрама, добавок окислов в виде каолина, алюмосиликатов магния, а также алюмоорганического соединения. Не меньшее внимание в диссертации было уделено задачам по изучению влияния на эти же свойства добавок карбида кремния, нитрида и оксинитрида кремния.

Знакомство с диссертационной работой и доклад Титова Д.Д. на семинаре убедили нас в наличии у него навыков самостоятельных технологических исследований, с применением методов определения изгибной прочности, микротвёрдости, удельного электросопротивления, плотности, дифференциального термического анализа, гранулометрического анализа, исследований микроструктуры с помощью сканирующих электронных микроскопов и рентгенофазового анализа, высокотемпературной дилатометрии.

Диссертация состоит из введения, трех глав (обзор литературы, исходные вещества и методы исследования, обсуждение результатов), выводов и списка литературы. Работа изложена на 145 страницах, содержит 100 рисунков и 34 таблицы. Список цитируемой литературы включает 154 источника.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации. Сформулированы цель работы и конкретные задачи исследования. Указано, в чём именно состоит научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе представлен обзор литературы, который состоит из шести основных параграфов. В первом из них рассмотрены кристаллические структуры дисилицидов молибдена и вольфрама. Во втором – литературные данные по двойным системам Mo–Si; W–Si и по тройной системе W–Mo–Si. В третьем – современные технологические методы получения материалов на основе дисилицида молибдена. В четвёртом параграфе собраны сведения об электропроводности, химических свойствах дисилицида молибдена, о его взаимодействии с кислородом и другими средами при нагреве. В пятом и шестом – об условиях, которые необходимо соблюдать для успешного использования дисилицидной керамики и о её практических применениях, соответственно. Описаны возможности использования кремнийорганики и алюмоорганики для получения нанокompозитов.

Во второй главе описаны материалы, изученные в диссертационной работе, а также методики и аппаратура, примененные для исследования и для проведения технологических экспериментов. Автором подробно описаны все использованные им основные технологические процедуры, методики измерения свойств. Содержание этой главы, как и всё последующее изложение, свидетельствуют о хорошем владении диссертантом использованными технологиями и экспериментальными методами исследования.

В третьей главе диссертации изложены и проанализированы основные результаты предпринятого технологического исследования. Приведены результаты влияния состава исходных смесей, условий компактирования и методов введения присадок, условий спекания на четыре основных свойства, систематически измерявшихся в работе для всех режимов и составов, а именно, на изгибную прочность при комнатной температуре, плотность, удельное электросопротивление и кинетику окисления на воздухе при 750 °С. В предоставленном диссертантом обширном экспериментальном материале выявлены несколько практически важных сочетаний составов и технологий получения плотных и прочных поликристаллов на основе дисилицидов тугоплавких металлов. Особенно интересными и практически важными нам показались результаты, относящиеся к введению добавок с помощью алюмоорганических и кремнеорганических жидкостей, обеспечивающих однородное распределение дисперсных добавок с размерами порядка от десятых долей до одного микрона. В нескольких случаях диссертанту удалось реализовать очень высокий уровень относительной плотности полученной керамики – около 90% от теоретического, что является результатом, представляющим практический интерес. На наш взгляд, ярким результатом также является обнаруженный переход проводник-изолятор при постепенном увеличении содержания нитрида кремния в композите на основе дисилицида молибдена и вольфрама.

Основные результаты диссертанта являются новыми и представляют значительный интерес как с научной, так и с прикладной точки зрения.

Достоверность полученных экспериментальных результатов и сделанных на их основе выводов обеспечивается комплексным использованием набора современных физико-химических методов исследования, проведённым анализом результатов, которые согласуются как между собой, так и с литературными данными.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы: 2 журнальные статьи, упоминающиеся в e-library, 4 статьи в специальных

выпусках журнала «Перспективные материалы», входящего с число российских журналов из списка ВАК, 8 тезисов в сборниках трудов российских и международных конференций. Работа убедительно апробирована, она доложена на 2 международных и 6 национальных конференциях. Автореферат и опубликованные работы отражают все основные результаты исследований, вошедшие в представленную диссертацию.

Полученные в работе результаты могут быть использованы как при решении исследовательских задач, так и в практической работе многих организаций. В их числе институты РАН: ИФТТ, ИПТМ, ИМЕТ, ИСМАН, ИМЕТМАТ, ИОНХ, ИМФ УРО РАН, ИФПМ СО РАН; отраслевые: ЦНИИЧерМет, ВИАМ; образовательные: МФТИ, МИСиС, СпбГУ, СпбГТУ, факультет наук о материалах МГУ, ННГУ, ТГУ, УГАТУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева и другие.

Имеются следующие **замечания и комментарии**, которые могут быть учтены диссертантом или на которые он может дать ответ:

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 «Aikin», но не «Aiken».

Имеется общее пожелание: внимательнее подходить к вопросам оформления рукописи.

Указанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертации. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой решена актуальная задача – получение порошковых материалов на основе дисилицидов молибдена и вольфрама, перспективных для использования в высокотемпературных электронагревателях, и для других приложений, связанных с высокотемпературными свойствами этих материалов, в первую очередь с их жаростойкостью.

По уровню выполненных 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 2013 г. № 842, а её автор, Титов Дмитрий Дмитриевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Доклад соискателя и отзыв о диссертации заслушаны и одобрены на семинаре «Физическое материаловедение» ИФТТ РАН 10 апреля 2014 г. (протокол №362).

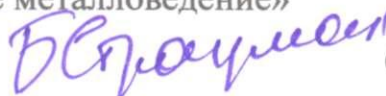
Отзыв составил к.т.н., с.н.с.



Гнесин Б.А.

За руководителя семинара «Физическое материаловедение»

Заведующий лабораторией, д.ф.-м.н.



Страумал Б.Б.