

В диссертационный совет Д 002.060.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

ОТЗЫВ

официального оппонента д.т.н., профессора Лукина Евгения Степановича на диссертационную работу Титова Дмитрия Дмитриевича «Влияние дисилицида вольфрама и модифицирующих добавок на свойства керамики на основе $MoSi_2$ », представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 –Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

В 60-70-х годах прошлого века проведено достаточно много исследований по технологии и свойствам керамических материалов на основе дисилицида молибдена. В первую очередь это относилось к использованию дисилицида молибдена как нагревателей, позволяющих получать на воздухе в рабочей зоне печей температуры до $1750^{\circ}C$. Эти нагреватели были, пожалуй, единственными, которые обеспечивали чистую газовую среду при таких температурах и широко использовались в исследовательской практике для спекания образцов и изделий из разнообразных керамических материалов.

Наиболее качественными нагревательными элементами были и остаются изделия шведской фирмы «Кантал».

В СССР нагреватели из дисилицида молибдена изготавливали на химико-металлургическом заводе в г. Кировокане. Однако по качеству они уступали зарубежным, а максимальная температура службы составляла $1600^{\circ}C$.

В последние годы интерес к созданию новых материалов на основе дисилицида молибдена снова возрастает и не только как к нагревателям с более высокой и стабильной температурой применения, но и как добавка для получения композиционных материалов в сочетании с оксидами и бескислородными соединениями.

В списке литературы диссертации Титова Д.Д. примерно 90% составляют зарубежные источники, поэтому исследования по технологии и свойствам

керамических материалов на основе дисилицида молибдена проводимые в нашей стране, следует только приветствовать. В связи с этим диссертационная работа Титова Д.Д. является актуальной и представляет несомненный интерес.

Во введении диссертации дана общая характеристика проблемы использования дисилицида молибдена, приведены области его применения: нагревательные элементы, уплотнители в двигателях внутреннего сгорания и в авиакосмической отрасли в качестве защитного покрытия. Сформулирована цель работы, перечислены задачи и объекты исследования, изложены научная новизна и практическое значение работы.

Первая глава посвящена обзору литературы, она разделена на несколько подпунктов: вначале диссертант рассматривает фазовые диаграммы Mo – Si и W – Si, далее анализирует влияние способа получения керамики из MoSi₂ на микроструктуру и механические свойства, делает выводы о плюсах и минусах того или иного метода. В следующей разделе автор рассматривает физико-механические и химические свойства, подробно останавливаясь на окислении дисилицида молибдена на воздухе, выделяя три температурных интервала окисления MoSi₂ до 500°С, от 500° до 1000° С и выше 1000°С. Подводя итоги обзора, диссертант приводит примеры использования керамики из MoSi₂ и формулирует выводы.

Во второй главе приведены характеристики исходных веществ, методы исследования и оборудование, которое использовалось при выполнении работы.

В третьей главе диссертации изложены полученные решения поставленных задач, экспериментальные данные и проведено обсуждение полученных результатов. Основное внимание в диссертационной работе уделено рассмотрению влияния на спекание, микроструктуру и свойства добавок дисилицида вольфрама, соединений оксидов, оксида алюминия и нитрида кремния.

Для каждой группы материалов определены показатели спекания, прочность при изгибе, твердость, степень окисления при низкотемпературных

нагревах и электросопротивление. Эти определения дают представления о достигнутых результатах. Спекание чистого MoSi_2 и композиций $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ изучали методом непрерывной усадки, на основе которой разработан температурно-временной режим обжига. В результате исследования спекания композиций установлено образование твердых растворов; максимальной плотностью и прочностью обладают композиты $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ с соотношением 70/30, обожженные при 1700°C в течение получаса. В этом случае композит обладает невысокой открытой пористостью на уровне 3%. Показано, что на механические характеристики композита $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ влияет распределение компонентов в системе. Композит $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$, полученный СВС-методом из элементарных составляющих Mo, W и Si, имеет повышение прочности до 15% относительно композита, полученного твердофазным синтезом из порошков MoSi_2 и WSi_2 , за счет более однородного распределения компонентов в системе. Показано, что константа параболической скорости окисления композита 70/30 меньше, чем у чистый MoSi_2 и на 3 порядка меньше чистого WSi_2 .

Для повышения устойчивости композита к низкотемпературному окислению, диссертант вводил в композит $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ оксидные добавки (каолин, алюмосиликаты магния и оксид алюминия, в виде «Алюмоксана»). Было обнаружено, что только алюмосиликаты магния и «Алюмоксан» способствуют снижению скорости окисления при низкотемпературном окислении. Однако при этом снижается предел прочности при изгибе с увеличением содержания алюмосиликатов магния. Композит 70/30 с содержанием 5 мас.% «Алюмоксаном» (в пересчете на оксид алюминия) имеет максимальные механические характеристики среди всех композитов, исследованных диссертантом. Автор подчеркивает, что увеличения предела прочности удалось достичь за счет повышения дисперсности оксидной добавки и равномерного распределения Al_2O_3 по межзеренным границам дисилицида.

В заключительном разделе рассмотрено получение композита $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$. Изучено влияние содержания Si_3N_4 двух видов на прочностные свойства,

микротвердость, электрофизические свойства и стойкость к низкотемпературному окислению на воздухе. Установлено, что композит MoSi_2 с добавкой нитрида кремния волокнистой структуры имеет двукратный прирост прочности (до 400 МПа) относительно композита с добавкой Si_3N_4 с изометрическими зёрнами.

Наиболее важными результатами диссертационной работы Титова Д.Д. является:

1. Установление образования твердых растворов в системе MoSi_2 - WSi_2 и определение условий получения плотного композита с уровнем прочности до 200 МПа.
2. Введение добавок соединений оксидов и оксида алюминия позволяет за счет объемного экранирования существенно снизить степень окисления композиций MoSi_2 - WSi_2 при низкотемпературных нагревах. Одновременно электросопротивление остается достаточно низким.
3. Использование добавок нитрида кремния позволило получить композиты с открытой пористостью, близкой к нулю, прочностью на уровне 400 МПа, повышенной твердостью и практически с отсутствием низкотемпературного окисления. Это открывает перспективы использования этих композитов для нагревательных элементов, а также получения с высокой долей электропроводности композитов на основе нитрида кремния с добавкой дисилицида молибдена.

Следует отметить достаточно большое число публикаций по теме диссертационной работы.

Достоверность полученных результатов подтверждается большим числом параллельных определений и применением современных методов исследований, использованных в диссертационной работе.

В качестве замечаний можно отметить следующие:

1. Выводы по диссертационной работе очень короткие, а выводы по обзору литературы на 10 страницах.
2. Следовало бы определить фазовый состав поверхности образцов после проведения окисления композитов с добавками, содержащих оксиды.
3. В диссертационной работе делается явный уклон на получение высокотемпературной электропроводящей керамики, однако отсутствуют сведения о стойкости к окислению полученных материалов при температурах 1600-1700°C, а также данные об электропроводности при температурах выше 1000°C.
4. Следовало бы образцы прессовать при двухстороннем прессовании, что дает более высокую плотность прессовок и равноплотность по объему.

Отмеченные недостатки не снижают высокого научного и технологического уровня работы.

Автореферат диссертации отражает основное содержание диссертации. Диссертационная работа Титова Д.Д. является законченным исследованием, в котором решена важная задача по разработке технологии композитов в системе $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$, изучению их спекания и свойств, а также путем объемного экранирования окисления исходной композиции при введении добавок удалось практически полностью исключить низкотемпературное окисление, что создает перспективы высокотемпературного применения разработанных материалов.

По уровню выполнения и достигнутым результатам диссертационная работа Титова Д.Д. соответствует паспорту специальности ВАК и требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор Титов Дмитрий Дмитриевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических

наук по специальности 05.17.11–Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент,
доктор технических наук,
профессор кафедры химической
технологии керамики и огнеупоров,
РХТУ им. Д.И. Менделеева
ФГБОУВПО РХТУ им Д.И.Менделеева
г. Москва, 125047 Миусская пл., д.9
тел.8-495-495-39-66, E-mail:lukin@rctu.ru



Е.С.Лукин

Подпись Е.С.Лукина удостоверяю
Ученый Секретарь Совета
РХТУ им. Д.И.Менделеева



Т.В.Гусева