

## ОТЗЫВ

Официального оппонента **Лемешева Дмитрия Олеговича**

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.

### **Актуальность работы**

В современном материаловедении **актуальным** направлением исследований является создание материалов для экстремальных и жестких условий эксплуатации. При этом к таким материалам предъявляются повышенные требования, а именно: они должны длительно противостоять комбинированному действию высоких температур, агрессивных сред, динамических и статических нагрузок. Карбиды переходных металлов 4 – 5 групп, такие как TiC, ZrC, HfC, TaC, являются наиболее перспективными веществами-кандидатами для обеспечения требуемых условий эксплуатации, потому что характеризуются предельно высокими температурами плавления (более 3000 °С). В силу своей химической природы эти карбиды очень плохо спекаются до состояния беспористой керамики. В связи с этим, при спекании таких карбидов используют различного рода добавки и различного рода варианты спекания под давлением. Существенно улучшить процессы спекания порошков TiC, ZrC, TaC позволяют кремнийсодержащие спекающие добавки, такие как Si, SiC, TaSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, которые вводят в шихту, что является основным их недостатком. Параметры термобарического воздействия при спекании карбидных порошков составляют 2000–2500 °С и 30–40 МПа, соответственно.

Идея, предложенная автором, заключается в поиске и разработке новых химических и технологических подходов, направленных на снижение уровня

термобарического воздействия при спекании порошков на основе карбидов переходных металлов 4–5 групп до состояния беспористой керамики. Предложенная идея заключается в высокотемпературной силицирующей обработке карбидных порошков монооксидом кремния, находящимся в газообразном состоянии. Это позволит сформировать на зернах карбидных порошков химически и структурно совместимые кремнийсодержащие слои, что будет способствовать спеканию карбидов при более низких параметрах термобарического воздействия. Предложенная автором идея является **новаторской, актуальной и, несомненно, очень важной** для развития современного неорганического материаловедения.

**Цель диссертационного исследования** 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.

Для достижения поставленной цели Беляев И.М. решал следующие **задачи:**

1) Разработка лабораторного реактора и методики высокотемпературного силицирования карбидных порошковых материалов в газовой атмосфере SiO.

2) Изучение основных закономерностей микроструктурных изменений и фазовых превращений, происходящих при силицировании карбидов переходных металлов 4–5 групп (TiC, ZrC, TaC) и их твёрдых растворов газом SiO.

3) Изучение динамики уплотнения химически модифицированных порошков в ходе их спекания методом горячего прессования.

4) Исследование микроструктуры и прочностных свойств полученных керамических материалов.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок и 22 таблицы. Список цитируемой литературы включает 178 наименования. Работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы, двух приложений.

Во **введении** автор обсуждает актуальность и степень разработанности темы исследования, формулирует цель работы и задачи, научную новизну и практическую значимость работы, положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор, в котором обобщены и проанализированы основные характеристики карбидов переходных металлов, таких как карбид титана, карбид циркония, карбид тантала, показаны области их применения. Проанализированы основные аспекты получения беспористой керамики на основе порошков карбидов TiC, ZrC, TaC и их твердых растворов. Приведен обзор по кремнийсодержащим соединениям титана, циркония, тантала, включая силициды и МАХ-фазы. Автор продемонстрировал перспективность получения новых соединений в семействе кремнийсодержащих МАХ-фаз путем силицирования карбидных порошков. Обобщены свойства монооксида кремния и обоснован выбор монооксида кремния в качестве силицирующего реагента для химического модифицирования карбидных порошков карбидов титана, циркония, тантала.

**Во второй главе** представлены данные об используемых реактивах и материалах, методиках подготовки карбидных порошков, химических поглотителей, реакционного источника газообразного монооксида кремния. Приведены методы исследования, применяемые в диссертационной работе.

**Третья глава** диссертационной работы посвящена разработке лабораторного реактора и методики силицирования карбидных порошков газом SiO. Автор обосновывает выбор реакционного источника газа SiO и химических поглотителей газа SiO, что, несомненно, является важным при работе с этим силицирующим реагентом. Источником силицирующего реагента автор использует эквимольную смесь кремния и диоксида кремния, а также смесь с избытком элементарного кремния. В качестве химического



поглотителя газа SiO Беляев И.М. использует титан, что является отличным технологическим решением.

Далее в третьей главе автор проводит исследования, посвященные оптимизации конструкции лабораторного реактора, применяемого для проведения высокотемпературных процессов с участием карбидных порошков и газа SiO. Автор приводит доказательства применения разработанного лабораторного химического реактора на практике. Конструкция реактора обеспечивает равномерное распределение потока газа SiO над зоной реакции и равномерность силицирования карбидных порошков. Здесь же приведены и обоснованы температурные режимы проведения химико-технологических процессов силицирующей обработки карбидных порошков газом SiO.

**Четвертая глава диссертации** посвящена представлению и обсуждению экспериментальных результатов, полученных в ходе изучения процессов, протекающих при силицировании карбидов переходных металлов газом SiO.

Автором показано, что в результате высокотемпературного силицирования карбидных порошков образуются бескислородные кремнийсодержащие соединения – силициды тантала  $Ta_5Si_3$  и  $TaSi_2$  в случае силицирования карбида тантала и моносилицид циркония  $ZrSi$  в случае силицирования карбида циркония. Показаны результаты силицирования порошков твердых растворов в системах Ti-Zr-C и Ti-Ta-C, позволяющие сделать вывод о том, что взаимодействие карбидов с газом SiO происходит избирательно. В данном случае можно судить о селективном характере силицирования газом SiO твердых растворов  $(Zr,Ti)C$  и  $(Ta,Ti)C$ .

Полученные автором результаты являются новыми и перспективными в дальнейших исследованиях. Продемонстрированный процесс силицирования карбидных порошков является их химической модификацией, суть которого сводится к получению смешанных кремнийсодержащих слоев на зернах карбидов TiC, ZrC, TaC.

**Пятая глава** посвящена получению керамики из химически модифицированных карбидных порошков. Автором продемонстрированы прочностные характеристики полученной керамики, показана динамика спекания и уплотнения карбидных порошков до и после силицирующей термообработки.

**Шестая глава посвящена** выявлению закономерностей, происходящих при взаимодействии металлического титана (химического поглотителя) с газом SiO. Автором показано, что силицирование металлического титана газом SiO можно использовать для формирования на титановых изделиях функциональных покрытий на основе  $Ti_5Si_3O_x$ , характеризующихся хорошей адгезией к субстрату. Это потенциально позволяет расширить области технического и биомедицинского использования титана.

**В приложении 1** автор приводит листинг термодинамических расчетов реакций силицирования TaC и ZrC газом SiO, которые выполнены с помощью программы Maxima.

**В приложении 2** автор приводит расчет параметров кристаллической решетки фаз  $\alpha$ -Ti и  $Ti_5Si_3$  в образцах титана после силицирования газом SiO.

**Выводы** по работе соответствуют полученным результатам, в соответствии с ними можно констатировать, что поставленная **цель достигнута и все задачи решены.**

Достоверность экспериментальных результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается согласующимися между собой данными, полученными комплексом современных физико-химических методов анализа и воспроизводимостью результатов. Сформулированные выводы и результаты научно обоснованы и соответствуют современным научным химическим представлениям.

Результаты проведенных исследований изложены в достаточном числе публикаций, из них 4 научные статьи в рецензируемых журналах,

рекомендованных ВАК. Апробация результатов подтверждается выступлением диссертанта на научных конференциях российского и международного уровня.

#### **Научная новизна работы:**

1) Изучены закономерности протекания химических реакций высокотемпературного силицирования порошков карбидов TiC, ZrC, TaC газом SiO, сопровождающихся образованием бескислородных кремнийсодержащих соединений – MAX фазы  $Ti_3SiC_2$  в случае силицирования TiC, ZrSi в случае силицирования ZrC,  $Ta_5Si_3$  и TaSi<sub>2</sub> в случае силицирования TaC.

2) Выявлен селективный характер силицирования газом SiO твердых растворов (Zr,Ti)C и (Ta,Ti)C, проявляющийся в преимущественном силицировании, соответственно, либо циркония, либо тантала, с образованием соответствующих силицидов; при этом силицирование титана не происходит, и его кремнийсодержащих соединений в продуктах не обнаруживается.

3) Установлено, что химическое модифицирование порошков карбидов TiC, ZrC, TaC и их твердых растворов путем силицирования газом SiO улучшает термомеханические характеристики этих порошков, что обеспечивает их спекание методом горячего прессования до беспористого состояния при относительно низком уровне термобарического воздействия (1600–1900 °C, 25–30 МПа).

4) Исследовано высокотемпературное силицирование металлического титана в газовой атмосфере SiO. Силицирование приводит к формированию на поверхности титана слоя силицида титана  $Ti_5Si_3O_x$  ( $0.4 \leq x \leq 1$ ). Одновременно с этим происходит внедрение атомов кислорода в кристаллическую решетку  $\alpha$ -титана с образованием твердого раствора  $\alpha$ -Ti(O<sub>y</sub>) ( $0.1 \leq y \leq 0.5$ ).



**Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:**

1) Спроектирован специализированный лабораторный химический реактор для высокотемпературной силицирующей обработки порошковых материалов в газовой атмосфере SiO. Конструкция реактора обеспечивает равномерное распределение потока газа SiO над зоной реакции. Разработана методика и оптимизированы режимы проведения высокотемпературного силицирования карбидных порошковых материалов газом SiO в лабораторном реакторе.

2) 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, состоящему в силицировании газом SiO.

3) Разработан способ использования металлического титана в качестве химического поглотителя (геттера) газа SiO при проведении высокотемпературных химических процессов с участием SiO в лабораторных условиях. Установлено, что титан способен химически связать газ SiO в количестве до 30–31 % от своей массы.

4) На основе реакции силицирования металлического титана газом SiO предложен способ формирования на титановых изделиях функциональных покрытий  $Ti_5Si_3O_x$ , характеризующихся хорошей адгезией к субстрату.

**Вопросы и замечания по диссертационной работе:**

1) Автор работы указывает, что силицирование газом SiO имеет селективный характер – преимущественно в твердых растворах силицируется либо тантал, либо цирконий, однако объяснения почему это происходит так не приводит.

2) Автором неоднократно отмечалось, что необходимо удалять газ SiO из объема реактора, чтобы не допустить его конденсацию на стенках и узлах реактора. Однако в схеме лабораторных реакторов «В» и «Г» механизм

улавливания этого газа не был применен, соответственно возникает вопрос о необходимости проведения такого эксперимента, который приводит к повреждению и выходу из строя печного оборудования.

3) Несмотря на возрастающие значения твердости  $H_v$  для материалов на основе  $ZrC$  (таблица 5.1) и  $TaC$  (таблица 5.2), которые подверглись силицированию, предел прочности при изгибе и трещиностойкость (с учетом приведенного доверительного интервала) разных составов таких материалов практически не изменяются, и автор не приводит никаких объяснений такому эффекту, хотя отмечает в выводах, что получаемая керамика является высокоплотной и характеризуется высокими значениями прочности.

Данные замечания и вопросы не снижают положительной оценки диссертационной работы.

#### **Заключение по работе:**

Диссертационная работа Беляева Ильи Михайловича на тему: **«Химическое модифицирование порошков карбидов переходных металлов монооксидом кремния»** отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановление Правительства РФ от 24.09.2013 №842 в последней редакции), выдвигаемым к работам, представляемым на соискание ученой степени кандидата технических наук.

В соответствии с п. 9 диссертационная работа Беляева Ильи Михайловича является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические, технологические решения, имеющие существенное значение для развития страны, в частности в ней содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития авиа- и ракетостроения Российской Федерации.

Таким образом, диссертационная работа, представленная к защите Беляевым Ильей Михайловичем, имеет новизну и практическую значимость в части отдельных результатов исследования, а её автор заслуживает



присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности  
2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент \_\_\_\_\_ Дмитрий Олегович Лемешев

**Лемешев Дмитрий Олегович**

Кандидат технических наук (05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), доцент

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

Декан факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов

Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Тел: +7 (910) 408-40-67

e-mail: lemeshev.d.o@muctr.ru

Подпись официального оппонента Лемешева Дмитрия Олеговича заверяю:

