

## **ОТЗЫВ**

### **официального оппонента**

на диссертационную работу Московских Дмитрия Олеговича  
«Получение субмикронного порошка карбида кремния и наноструктурированной  
керамики на его основе», представленной на соискание ученой степени кандидата  
технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и  
композиционные материалы

Карбид кремния (SiC) является одним из самых востребованных химических соединений в современной промышленной высокотехнологичной индустрии. По типу химической связи карбид кремния относится к ковалентным кристаллам. Благодаря сильным химическим связям карбид кремния выделяется среди других материалов высокой химической стабильностью радиационной стойкостью, температурной стабильностью физических свойств, огнеупорностью, большой механической прочностью и высокой твердостью.

Уникальный набор свойств SiC обеспечивает его широкое применение в обрабатывающей промышленности при абразивной обработке, в машиностроении для футеровки термических печей; в химическом аппаратостроении, где он подвержен абразивному воздействию твердых пылевидных продуктов в газовых потоках, в ядерной энергетике для производства изделий длительного хранения ядерных отходов, в химической промышленности в качестве гетерогенного катализатора, а также при современном высокотехнологичном производстве графена.

В настоящее время проблема получения массового производства SiC преимущественно решается методами основанными на печных технологиях (печи Ачесона, процесса Лели). Эти методы характеризуется высокой температурой (2000–2500 °C) и высокой длительностью процесса (30–150 часов), при этом синтезированный продукт отличается высокой неоднородностью по составу, а характеристики процесса не позволяет получать порошки SiC субмикронных размеров.

Для получения материалов на основе SiC конструкционного назначения традиционно используют подходы порошковой металлургии для консолидации порошковых материалов. Существующие технологии не позволяют получать без пористые, высокочистые материалы с максимально возможным набором эксплуатационных свойств.

Для получения высокотемпературных материалов, наиболее энергетически и соответственно экономически эффективным методом является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на использовании химической энергии

выделяемой в процессе экзотермического взаимодействия исходных порошковых компонентов. Однако, получение SiC непосредственно методом СВС затруднительно, т.к. реакция имеет относительно низкую энтальпию образования продукта и низкую адиабатическую температуру горения. Поэтому многие исследователи применяют различные способы активации СВС процесса.

Диссертационная работа Московских Д. О., направленная на разработку научных комплексной технологии получения высокоплотной, ультрадисперсной SiC керамики на основе изучения закономерностей процессов механического активирования (МА), горения безгазовых гетерогенных систем (СВС) и искрового плазменного спекания (ИПС), **является актуальной** и соответствует общим мировым тенденциям развития исследований в области синтеза и консолидации инновационных керамических материалов.

Научным фундаментом для проведенных диссертантом исследований послужили научные работы, выполненные ранее такими авторами как: В.М Мартыненко., И.П Боровинская, М.Д. Нерсисян, А.С. Штейнберг (Россия), А. Mukasyan, Z. Munir, J. Puszynski (США), R. Pampruch (Польша), С. Харатьян (Армения) и др.

Диссертационная работа Московских Д. О., изложена на 167 страницах, содержит 19 таблиц, 79 рисунков и список из 218 источников использованной литературы. Структура диссертационной работы включает: введение, аналитический обзор литературы (**глава 1**), в котором рассмотрены основные методы получения порошковых материалов на основе SiC, описаны свойства и области применения. В **главе 2** представлены характеристики исходных материалов и описание примененных в работе методов исследования. В **главах 3-6** представлено, описание основных результатов экспериментальных научных исследований включающий:

**Глава 3** – исследование различных режимов МА и динамику структурных превращений в процессе МА,

**Глава 4** – результаты исследований фазового состава и микроструктуру порошков реакционных смесей Si/C после МА и после СВС-процесса

**Глава 5** – представлены результаты исследования параметров процесса ИПС порошков SiC синтезированных различными методами.

**Глава 6** –представлены сравнительные данные по механическим свойствам полученных SiC керамик и промышленных аналогов.

Во введении обосновывается выбор комплексного метода исследований включающего: МА исходных порошковых материалов, СВС механоактивированных

прекурсоров или совмещение СВС и ИПС. Обосновывается выбор объекта исследований, актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задача исследований, рассмотрена научная новизна работы. Приводятся описание практической значимости исследований, сведения об апробации работы и публикациях, структуре и объеме диссертации.

**Новизна постановки** диссертационной работы Московских Д. О. состоит, в первую очередь, в разработке научных основ ресурсо- и энергосберегающей комплексной технологии прямого синтеза субмикронного порошка SiC в режиме СВС с использованием механоактивированных нанокмпозиционных реакционных смесей Si-C без предварительного подогрева или химических добавок. По результатам исследований, впервые выявлена структурных превращений в смеси Si+C в процессе МА, приводящих к формированию нанокмпозиционных реакционных Si/C частиц. Показано, что для всех синтезированных порошков SiC кинетические кривые ИПС характеризуются наличием двух стадий: быстрая консолидация во время предварительного нагрева до температуры спекания и относительно медленное уплотнение при температуре спекания. Скорость консолидации зависит только от скорости нагрева на первой стадии и не оказывает влияние на скорость спекания на стадии изотермической выдержки.

Научная новизна исследований и полученных результатов полностью отражена в выводах диссертации.

#### **Значимость для науки и производства полученных результатов**

Направление исследований Д.О. Московских находится на границе двух дисциплин – науки о горении и науки о материалах. Полученные диссертантом результаты представляют основу для последующих исследований в области получения методом СВС керамических материалов в системах с “низкой” калорийностью, подобных системе Si-C, что собственно и является признаком фундаментальной работы.

Практическая значимость диссертации так же очевидна, поскольку в рамках проведенных исследований разработан способ получения нанопорошка карбида кремния, заключающийся в синтезе (СВС) порошка SiC в режиме горения после предварительной процедуры МА. Совмещение процессов МА-СВС и ИПС обеспечило получение низкопористой карбидокремниевой керамики, прошедший предварительное испытание на ООО «Бахметьевский завод» (г. Никольск) и показавшей рост ресурса изделия свыше 60 %.

#### **Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения**

Каждое научное положение, составляющее научную новизну, достоверно установлено в экспериментах, которые выполнены на современном оборудовании. Эти научные положения вытекают и из научных гипотез и разработанных моделей, на

основании экспериментальных данных. Более того, полученные результаты согласуются с известными в литературе результатами, предшествующими данному научному исследованию. Следует особо отметить, что исследования в области СВС сложны и трудоемки вследствие сложности контроля этого процесса, протекающего быстро и в закрытой системе. Достоверность экспериментальных данных обоснована применением статистических методов обработки результатов экспериментов, а также использованием современного сертифицированного оборудования.

#### **Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям**

Выполнены все требования предъявляемые к диссертациям. Подробно проведен литературный обзор всех значимых публикаций, относящихся к заданной теме диссертации. Проведен анализ этих публикаций, правильно установлены задачи исследования, выбраны исследуемые составы и методы их исследования. Экспериментальные результаты представлены четко, как в виде графиков и фотографий структур, так и текста их описывающего. Работа написана грамотным языком. Диссертация и автореферат содержат требуемые разделы и соответствуют друг другу.

#### **Основные достоинства и недостатки по содержанию диссертации**

В качестве основного достоинства диссертационной работы следует отметить выбор актуального объекта исследований (керамики на основе SiC) и комплексный подход к решению поставленной задачи, включающий изучение закономерностей достаточно разнородных процессов таких как МА, СВС и ИПС. Совокупность данных методов позволила получать конкурентоспособный высокотехнологичный продукт с повышенными физико-механическими свойствами. Следует отметить, что представленная диссертантом работа является частью работ выполненных в рамках приоритетных исследований таких как ФЦП, РФФИ и др.

По содержанию диссертации следует сделать следующие замечания:

1- Общим характерным замечанием является то, что диссертант провел достаточно прецизионную работу по поиску оптимальных условий синтеза и консолидации керамических материалов на основе SiC но так и не систематизировал полученные данные в единую таблицу с указанием рекомендаций для последующего составления технологических инструкций по синтезу наноструктурированных керамических материалов на основе SiC.

Например раздел главы 3.1, посвящен исследованию влияния параметра К (соотношение скоростей вращения планетарного диска и барабана) но практически нигде далее это параметр не приводится как составная часть по оптимизации параметров МА, а фигурирует только G.

2- Присутствует небрежное отношение (или следствие многих редакций текста) к перечню ссылок литературы, например;

-стр. 67. "...Ввиду неравновесного состояния наноматериалов и того, что спекание карбидов кремния требует высокой температуры и относительно длительного времени выдержки при этой температуре, фактор роста зерен значительно влияет на получение именно нанокерамики [192]" – но эта ссылка относится к синтезу материалов на основе  $\text{MoSi}_2$ .

- ссылки 163-178 – приведены в непринятом для российских публикаций формате (без названия статей),

3- Общей характерной ошибкой диссертанта является отсутствие ссылок на работы, результаты которых обсуждаются в тексте, например:

-стр. 89 – "...Для экспериментальной проверки известных теоретических моделей [где ссылка?] представляющих существование трех основных режимов ....."

- стр. 92 – "...Как было показано ранее [где ссылка?], частицы пластичных металлов (Al, Ni, Ti) натираются на поверхность шаров и ..."

4 – В тексте встречаются неточности, например:

- стр. 129 – "Действительно  $\text{SiC}_R$  и  $\text{SiC}_N$  порошки (рис. 67в и 67г) представляют собой агломераты мелких частиц, в то время как  $\text{SiC}_T$  и  $\text{SiC}_{MA}$  состоят из индивидуальных сферических частиц.." в то время как на стр.122 указано, что "... $\text{SiC}_T$  порошок (рис.67а) состоит из агломератов частично спеченных индивидуальных частиц..."

- рис.41(стр. 87) – нет обозначений где (а) и (б),

5. Вывод по главе 4.4. - "Создан способ прямого синтеза субмикронных порошков карбида кремния в режиме СВС...." – является неточным т.к. термин прямой подразумевают одностадийность, а в рамках проведенных исследований он является стадийным и включает МА+СВС, или МА+СВС+ИПС.

### **Заключение**

Однако, как видно из характера замечаний, они не затрагивают сущность диссертационной работы Московских Д. О., выполненной на высоком научном уровне, и представляет собой законченное исследование. Полученные экспериментальные результаты являются новыми и достоверными. Они имеют большое практическое значение как для развития метода СВС, так и дальнейшего развития технологий получения керамических материалов.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация Московских Д. О., соответствует всем требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней к кандидатским диссертациям, как по актуальности,

так и по новизне, научной и практической значимости. Личный вклад диссертанта в проведенном исследовании состоит в участии в постановки задач, проведении экспериментов, анализа полученных результатов и их обобщении. Несомненным достоинством диссертации является доведение полученных результатов до практического использования в решении важной технической задачи по созданию изделий из наноструктурированной керамики на основе SiC. Результаты исследования не вызывают сомнений и подтверждены использованием разнообразных, современных методов.

Все основные результаты работы опубликованы в 4-х рецензируемых научных журналах входящих в перечень ВАК РФ. Результаты докладывались на 10-ти Международных и Всероссийских симпозиумах и конференциях. По результатам исследований получен патент РФ.

Исходя из вышеизложенного Московских Д. О. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

д.т.н., ведущий научный сотрудник  
лаборатории «Жидкофазных СВС-процессов и литых материалов»  
Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
Российской академии наук (ИСМАН).

В.Н. Санин

Подпись Санин В.Н.  
подтверждаю:  
Ученый секретарь ИСМАН  
к.ф.-м.н.

Санин В.Н.  
142432, Московская область, г. Черноголовка,  
ул. Академика Осипяна, д.8  
Тел.: +7 (496) 524-63-55,  
E-mail: svn@ism.ac.ru



О. К. Камынина