

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Волгоградский
государственный технический
университет»

член-корреспондент РАН,
д-р техн. наук, профессор

Кузьмин

« »

О Т З Ы В

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» на диссертационную работу Каченюка Максима Николаевича «Формирование структуры и свойств керамических материалов на основе соединений титана, циркония, кремния при консолидации искровым плазменным спеканием», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по научной специальности 2.6.5. - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность темы диссертации

Проблема повышения износостойкости материалов и изделий триботехнического назначения становится особенно актуальной в экстремальных условиях эксплуатации, сочетающих несколько видов разрушающих воздействий – коррозионное, усталостное, вибрационное, термоциклическое и другие. Подобные жесткие условия работы, характерные для материалов многочисленных типов узлов механизмов и машин нефте- и горнодобывающей промышленности при разработке недр, строительства, машиностроения обычно осложняются еще требованиями длительного межремонтного периода, ограничивающего доступ к узлам для ремонта или замены. Задача повышения износостойкости узлов трения может решаться

различными методами: упрочнение материалов, нанесение покрытий, или использование композиционных материалов. Способность сопротивляться одновременно износу и воздействию высоких температур проявляют керамические материалы, однако для них характерна высокая хрупкость. Этому недостатка лишены композиционные материалы с металлической матрицей, но их стойкость к воздействию высоких температур ограничивается свойствами металлической матрицы. Керамические композиты, упрочнённые керамическими волокнами, — другой класс материалов с повышенной трещиностойкостью, однако они дороги и сложны в получении. Альтернативным путём является создание композиционных керамических материалов, содержащих слоистые соединения, что позволяет одновременно обладать квазипластичностью и способностью сдерживать распространение трещин за счёт локальной деформации зёрен. Класс соединений со слоистой структурой характеризуется сочетанием свойств металлов и керамики: с одной стороны высокими жаростойкостью, жаропрочностью и температурой плавления (разложения), с другой — высокими тепло- и электропроводностью, квазипластичностью и коэффициентом Пуассона, близким к металлам. Некоторые из этих соединений применяются для создания механически обрабатываемой керамики. Слоистая кристаллическая структура тройного соединения Ti_3SiC_2 , характеризующаяся чередованием слоёв тугоплавких карбидов титана с прочной межатомной связью и относительно подвижных слоёв кремния, позволяет зёрнам локально деформироваться, расслаиваться и участвовать подобно графиту в качестве твёрдой смазки при трении.

Существует несколько методов синтеза карбосилицида титана или подобных соединений, так называемых МАХ-фаз. Наиболее распространенными являются реакционное спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, горячее прессование (в том числе изостатическое). Перспективным является метод искрового плазменного спекания (ИПС), позволяющий повысить производительность и снизить энергозатраты при производстве изделий простой формы. Кроме того, ИПС позволяет с большой точностью регулировать параметры консолидации для варьирования состава и структуры синтезируемых

композиционных материалов. Метод ИПС применяется для получения широкой номенклатуры материалов: конструкционной керамики, жаропрочных сплавов, твердосплавного инструмента, биоматериалов, материалов для электроники. Одно из направлений применения ИПС — создание функциональных градиентных материалов, в том числе — теплозащитных покрытий на основе слоистых конструкций «металл-керамика».

Установление закономерностей уплотнения порошковых материалов и формирования структуры керамики является актуальной задачей исследований и разработки технологии получения широкого ряда керамических износ- и термостойких материалов на основе титана, кремния, циркония.

Таким образом, диссертационная работа Каченюка М.Н., посвящённая исследованию закономерностей формирования структуры и свойств керамических соединений на основе титана, циркония и кремния при искровом плазменном спекании является актуальной.

Диссертация состоит из введения, 8 глав, общих выводов, списка литературы из 238 источников, 14 приложений, объём работы составляет 283 страницы.

Значимость полученных в диссертации результатов заключается в том, что методом термодинамического моделирования впервые разработана тройная диаграмма фазовых состояний, позволяющая прогнозировать фазовый состав в системе Ti-Si-C. Показана термодинамическая возможность формирования 100 % карбосилицида титана в локальной области концентраций элементов.

На основе экспериментальных исследований установлен механизм образования соединений в системе Ti-SiC-C при механоактивации (МА), заключающийся в протекании экзотермической лавинообразной реакции при превышении порогового значения энергонасыщенности в 555 Дж/кг и длительности МА в течение 2 ч. Показана необходимость МА для синтеза карбосилицида титана, а также каталитическое действие оксидов алюминия и циркония на синтез карбосилицида титана.

Для подтверждения теоретических положений автором проведены экспе-

риментальные исследования, целью которых было установление связи между параметрами синтеза и фазовым составом материалов системы Ti-SiC-C при различных видах консолидации. Наиболее важным и новым результатом стал вывод о том, что все три исследованных в диссертации способа (реакционное спекание, горячее прессование (ГП) и искровое плазменное спекание) позволяют сформировать композиционный керамический материал на основе карбосилицида титана. Показаны и объяснены характерные различия способов в кинетике уплотнения и эволюции фазового состава: формирование аналогичных фазовых составов при ИПС происходит при более низкой температуре, чем при ГП, что связано с высокой скоростью нагрева и воздействием локального нагрева на межчастичных контактах. На основе структурно-фазового анализа и кинетики уплотнения определен механизм формирования структуры при ИПС системы Ti-SiC-C, включающий стадии формирования межчастичных контактов; диффузионное взаимодействие титана, кремния и углерода; полиморфное превращение титана; реакции образования карбосилицида титана. Показано каталитическое влияние оксида алюминия в количестве 3-7 мас. % при температуре 1400 °C на синтез карбосилицида титана через образование силицидов титана.

Важным результатом стало установление влияния модифицирующих добавок нанодисперсных карбидов кремния и титана, оксида алюминия на формирование фазового состава и свойства при ИПС материалов системы Ti-Si-C. Показано положительное влияние карбида титана и оксида алюминия на повышение доли карбосилицида титана и физико-механические свойства материалов за счет формирования более прочных межзёренных связей вследствие активации синтеза карбосилицида титана.

Впервые экспериментально обнаружены особенности формирования микроструктуры в соединениях титана с кислородом при ИПС, заключающиеся в образовании ламеллярных элементов структуры, подобных по морфологии карбосилициду титана, нестехиометрического состава.

Автором установлено, что ИПС позволяет за один технологический этап сформировать многослойное градиентное покрытие «жаропрочный сплав —

керамика» с отсутствием выраженных границ между слоями и удовлетворительной жаростойкостью за счет градиента физико-механических свойств в слоях.

На основе установленных закономерностей разработана серия новых композиционных материалов Ti–SiC–C, полученных методом ИПС, и обладающих повышенной (до 10 раз) износостойкостью по сравнению с карбидом кремния за счет высокой плотности, формирования карбидов и слоистых квазипластичных ламеллярных фаз, подавления синтеза силицидов по границам зерен.

Степень научной новизны указанных положений достаточна и соответствует уровню диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук.

Не менее ценными в диссертационной работе являются примеры практического применения полученных результатов исследований, из которых можно выделить разработку ряда технологических процессов изготовления порошков и износостойких материалов из них.

Одним из наиболее важных прикладных решений стала разработка технологической оснастки и технологических рекомендаций для производства детали «Торцевое уплотнение» (лабораторный регламент, патент № 2639437) с повышенной износостойкостью для замены торцевого уплотнения центробежных насосов системы охлаждения дизельного двигателя ДТ-50, опытные образцы которых прошли ускоренные ресурсные стендовые испытания при температуре -30 °С в течение 500 ч (работоспособность деталей подтверждена актами испытаний). Произведён расчёт предполагаемого экономического эффекта, связанного как с понижением себестоимости при использовании метода ИПС взамен ГП (на 70 %), так и со снижением частоты замены деталей пар трения (до 10 раз).

Другим важным практическим результатом является технология получения нового износостойкого материала на основе карбида титана (патенты РФ № 2610380 и № 2372167) с низкой интенсивностью изнашивания ($4,49 \cdot 10^{-9}$). Разработанный материал обладает хорошей прирабатываемостью

(способностью к сглаживанию неровностей поверхности в процессе работы), что снижает коэффициент трения, интенсивность изнашивания и вероятность схватывания деталей пары трения. Вышеописанное повышает ресурс работы узла трения, увеличивает межремонтные периоды, снижает время простоя оборудования.

Разработан метод изготовления композиционных электродов-инструментов на основе меди с добавлением порошка карбосилицида титана для электроэрозионной обработки металлов, показавших при прошивке листовой стали в 5-6 раз меньший относительный электроэрозионный износ за счет хорошей электропроводности и слоистой структуры карбосилицида титана.

Показана возможность использования ИПС для формирования градиентного материала системы "металл-керамика" и предложена его архитектура (патент РФ № 2766404). Разработанная технология обеспечивает формирование керамического теплозащитного слоя на жаропрочных сплавах за один технологический этап. Данный результат защищен патентом РФ и важен для получения теплозащитных покрытий, в том числе, на деталях газотурбинных двигателей.

Разработана и изготовлена установка ГП для проведения экспериментальных работ по исследованию влияния параметров консолидации на структуру и свойства керамических материалов на основе тугоплавких соединений.

Практическая значимость полученных результатов диссертационной работы подтверждается патентами на изобретения, актами исследований и испытаний и разработанной технологической документацией на изготовление пар трения по способам, предложенным в диссертации.

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационной работы обеспечена большим объемом и воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, а также использованием современного исследовательского оборудования, сочетанием различных взаимодополняющих методик эксперимента и исследований, применяемых при получении и анализе научной информации на основе ГОСТов и ISO. Экспериментальный массив данных статистически обработан, выполнена экспериментальная верификация моделей.

Результаты диссертационной работы достаточно апробированы, неоднократно докладывались на российских и международных конференциях, 20 статей опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ, 16 статей опубликованы в изданиях, включённых в международные базы данных Scopus и Web of Science. По результатам выполненных исследований и разработанным технологиям получено 9 патентов, а также экспериментальные образцы торцевого уплотнения, испытанные на стенде.

Диссертация и автореферат написаны логично и грамотно, аккуратно оформлена. В заключение каждой главы сделаны четкие выводы. Выводы и рекомендации обоснованы, автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Представленная автором тройная диаграмма состояния «титан-кремний-углерод», позволяющая прогнозировать фазовый состав, в том числе, трехкомпонентные фазы, является теоретически значимым фундаментальным результатом для исследователей в области химии, металлургии и материаловедения композиционных материалов.

Важным является экспериментальное подтверждение теоретических параметров синтеза материалов в системе «титан-кремний-углерод» методами реакционного спекания без давления, горячего прессования и искрового плазменного спекания. Этот результат открывает широкие возможности для получения различными методами новых композиционных материалов с прогнозируемыми фазовым составом и свойствами.

Основные закономерности структурообразования в системе «титан-кремний-углерод» и параметров синтеза новых материалов, полученные в диссертационном исследовании рекомендуется использовать в теории и практике порошковой металлургии, материаловедения, при подготовке специалистов ука-

занных направлений подготовки.

Практическое применение полученных результатов позволит реализовать производство конкурентоспособных импортозамещающих керамических изделий машиностроения с повышенной в 7-10 раз износостойкостью, эксплуатирующихся в климатическом диапазоне температур, – торцевых уплотнений центробежных насосов, применяемых в конструкциях тракторов, других видов дизельной техники, аппаратуры перекачивания технических жидкостей.

Замечания по диссертационной работе

1. В параграфе 4.2. диссертантом не даны объяснения, почему при механоактивации в течение 1 ч измельчение частиц шихты $3 \text{ Ti}+1,25 \text{ SiC}+0,75 \text{ C}$ в 20-40 раз сопровождается увеличением удельной поверхности с 2,2 до 10-12 $\text{m}^2/\text{г}$, хотя при близости морфологии исходных и конечных частиц удельная поверхность должна расти обратно пропорциональна их размеру.

2. В приведенных диссертантом химических реакциях (4.4) – (4.8) образования карбосилицида титана при механосинтезе смеси порошков титана, карбида кремния и углерода не учитывается наличие в смеси свободного углерода.

3. Все исследования физико-химических процессов, происходящих при механоактивации (стр. 85-89), основаны только на дилатометрическом и рентгеноструктурном анализах. Желательно дополнительное использование электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, которые могли бы подтвердить или опровергнуть выводы автора по изменению морфологии и структуры получаемых композиционных частиц.

4. В диссертации отсутствует сравнение трибонических свойств в условиях абразивного трения предложенного для изготовления торцевых уплотнений центробежных насосов материала на основе карбосилицида титана и силицированного графита, традиционно используемого для этих деталей.

Отмеченные недостатки не носят принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку представленной диссертации.

Заключение

Диссертация Каченюка М.Н. является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения в области износостойких керамических композиционных материалов с повышенными триботехническими характеристиками, имеющие важное значение для развития страны.

По объёму полученных данных и научной значимости диссертационная работа отвечает критериям «Порядка присуждения ученых степеней в ПНИПУ» к докторским диссертациям и не противоречит требованиям пп.9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства от 24 сентября 2013 г. № 842, в ред. от 26 сентября 2022 г.), предъявляемым ВАК при Минобрнауки РФ к докторским диссертациям, а соискатель **Каченюк Максим Николаевич** заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Отзыв на автореферат и диссертацию рассмотрен и утвержден на заседании факультета технологии конструкционных материалов Волгоградского государственного технического университета, протокол № 1 от «07» февраля 2023 г.

Отзыв ведущей организации подготовили:
декан факультета технологии конструкционных материалов, д-р техн. наук по специальности 05.02.01 - Материаловедение (машиностроение), доцент

А.В. Крохалев

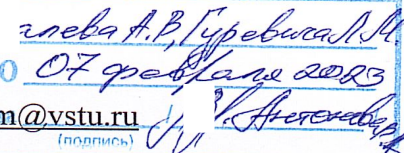
заведующий кафедрой «Материаловедение и композиционные материалы», д-р техн. наук по специальности 05.02.01 Материаловедение (машиностроение), доцент

Л.М. Гуревич

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»
Адрес: 400005, г. Волгоград, проспект им. В.И. Ленина
Официальный сайт <https://www.vstu.ru/>

лучшего образования

Тел. +7-844-2-23-00-76, e-mail rector@vstu.ru, e-mail факультета ftkm@vstu.ru


07 февраля 2023
(подпись)