

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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 специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

#### Актуальность избранной темы и выполненной работы

В настоящее время наиболее распространены технические керамические материалы на основе оксида алюминия, оксида циркония, нитрида кремния, карбида кремния, которые находят широкое применение в современной технике в качестве абразивных, инструментальных, конструкционных, износостойких и огнеупорных материалов. Однако применение этих керамических материалов ограничено тремя свойствами, являющимися следствием высоких значений их температур плавления и высокой твёрдости - хрупкостью и трудностью как их получения консолидацией из порошков, так и машинной обработки. В связи с этим большое значение имеет разработка новых керамических материалов и уменьшения затрат на их производство и изделий из них. К таким новым керамическим материалам относятся МАХ-фазы, имеющие нанослоистую структуру, обеспечивающую им уникальные свойства одновременно металлов и керамики: высокую электро- и теплопроводность, стойкость к термоударам, пластичность при высоких температурах, жаростойкостью, стойкость к окислению, низкую плотность, легкую обработку механическими способами. Однако, несмотря на привлекательность свойств, МАХ-фазы до сих пор не нашли промышленного применения, что объясняется отсутствием подходящих методов производства МАХ-фаз высокой чистоты в больших количествах с приемлемой стоимостью. МАХ-фаза карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  является одной из наиболее привлекательных благодаря как перечисленным выше свойствам МАХ-фаз, так и малому коэффициенту трения, высокой электроэрозионной стойкости, что важно для применения в триботехнических узлах, скользящих электроконтактах и в электродах для электроэрозионной обработки материалов. Искровое плазменное спекание (ИПС) является современным методом консолидации широкого спектра керамических материалов с относительно высокой производительностью за счёт быстрого нагрева и малой продолжительности выдержки, позволяющим достаточно гибко управлять процессом формирования структуры и свойств материалов. Однако параметры изготовления методом ИПС материалов на основе карбосилицида титана, фазо- и структурообразование в этих материалах изучены недостаточно. Перспективно также применение метода ИПС для формирования градиентного материала системы "металл-керамика" для получения керамического теплозащитного слоя на основе диоксида циркония на жаропрочных сплавах. Таким

образом, установление закономерностей уплотнения порошковых материалов и формирования структуры керамики на основе титана, кремния, циркония позволит разработать технологии получения широкого ряда керамических износ- и термостойких материалов.

В связи с этим не вызывает сомнения актуальность диссертационной работы М.Н. Каченюка, посвященная разработке научных основ формирования структуры и свойств керамических материалов на основе соединений титана, циркония, кремния при консолидации методом искрового плазменного спекания.

### **Содержание диссертационной работы**

Диссертация Каченюка М.Н. состоит из введения, восьми глав, общих выводов, списка использованных источников из 238 наименований, 14 приложений. Объем диссертации составляет 283 страницы.

**Во введении** диссертационной работы обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлены научная новизна, практическая и теоретическая значимость результатов, методология и методы исследования, сформулированы защищаемые положения, обоснована достоверность полученных результатов.

**В первой главе** представлен аналитический обзор по теме работы, включающий общие сведения о структуре, свойствах и методах получения технической керамики на основе Ti, Zr, Si. Подробно рассмотрены работы, посвященные применению механоактивации и искрового плазменного спекания для консолидации керамических и градиентных многокомпонентных материалов. Показано, что структура и свойства новых материалов определяются не только их химическим и фазовым составом, но и технологией их производства. Выявление зависимостей формирования керамического материала при новом способе консолидации - искровом плазменном спекании позволит полнее изучить процессы, протекающие при воздействии электрического тока и высокой температуры на материал, и спрогнозировать кинетику процессов уплотнения, внести вклад в формирование методологии разработки принципиально новых композиционных и керамических материалов. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

**Во второй главе** приведены характеристики применяемых для экспериментальных исследований материалов, а также описание используемого технологического и исследовательского оборудования, представлены методики проведения и обработки результатов экспериментов.

**В третьей главе** представлены результаты моделирования термодинамического состояния системы Ti-Si-C. На основе приведенного в методической части термодинамического описания системы Ti-Si-C были построены сечения фазовой диаграммы Ti-Si-C для  $T = 1100 \div 1400$  °C. Установлено, что фаза карбосилицида титана присутствует в полигоне с координатами узлов (Ti — 67 % Si), (50 % Si — 50 % C), (Ti — 34 % Si — 11 % C), (Ti — 43 % C), (Ti — 49

% C). Помимо  $Ti_3SiC_2$  присутствуют фазы  $TiSi_2$ ,  $SiC$ ,  $T_2$ ,  $TiC$ . Максимальная (100 %) доля карбосилицида титана в системе  $Ti-Si-C$  достигается в узкой области составов при пропорции компонентов в системе, соответствующей стехиометрическому составу этой фазы:  $(1/2)Ti$ ,  $(1/6)Si$  и  $(1/3)C$ . В исследованной области фазовой диаграммы для всех температур доля  $Ti_3SiC_2$  монотонно возрастает при увеличении количеств  $C$  и  $Si$  до 33,3 и 16,6 ат.% соответственно, а при превышении указанного соотношения  $C$  и  $Si$  – убывает.

В четвертой главе изучалось влияние механоактивации (МА) на синтез и формирование структуры порошковых материалов системы  $Ti-Si-C$ . Исследование изменения удельной поверхности и фазового состава при МА показали, что при энергонасыщенности 555 Дж/кг начинает протекать реакция синтеза карбосилицида титана из исходных компонентов ( $Ti$ ,  $SiC$ ,  $C$ ). Количество образовавшегося карбосилицида титана зависит от энергонасыщенности и продолжительности механоактивации: с увеличением этих параметров до некоторого значения доля фазы  $Ti_3SiC_2$  растёт. После превышения оптимальных продолжительности и энергонасыщенности содержание  $Ti_3SiC_2$  начинает снижаться, а доля  $TiC$  расти. Необходимо также учитывать технологические ограничения: слишком интенсивный подвод энергии приводит к разогреву и конгломерации шихты, что препятствует механоактивации. Оптимальными параметрами механоактивации, позволяющими достичь высокой степени перемешивания компонентов и значительного уровня микроискажений, являются 725 Дж/кг, 3 ч. Как показано далее, механоактивированная шихта отличается кинетикой консолидации, что позволяет достичь низкой пористости при спекании. Также, за счёт более однородного распределения компонентов, увеличивается количество целевой фазы карбосилицида титана и равномерность структуры после синтеза.

В пятой главе представлены результаты исследования влияния условий синтеза и консолидации на фазовый состав, структуру и свойства композиционного материала на основе карбосилицида титана. Анализ кинетики спекания механоактивированной порошковой композиции позволил определить температурные интервалы фазовых превращений и твердофазных химических реакций. В интервале 1050-1300 °C формируются структуры  $Ti_5Si_3$  и  $TiC$ . Здесь скорости усадки замедляются и осциллируют в диапазоне 0-9 мкм/мин. За счёт взаимодействия  $Ti_5Si_3$  с  $TiC$  при температуре выше 1300 °C формируется карбосилицид титана  $Ti_3SiC_2$ . С помощью анализа энергии активации и данным РФА установлены 4 этапа спекания, а затем и механизмы протекания реакций при реакционном спекании механоактивированных композиций  $Ti - SiC - C$ . Сравнение кинетики уплотнения при горячем прессовании (ГП) смесей и механоактивированных композиций показывает, что характер уплотнения у них различается. МА позволяет получать материал с плотность 96-98 % при температуре ГП 1400 °C и невысоком давлении. Полученные КМ обладают микрокристаллической структурой с присутствием элементов наноразмерного масштаба. Материал состоит преимущественно из зёрен карбосилицида титана

столбчатой формы длиной 1-2 мкм, шириной 0,5-1 мкм и зёрен карбида титана равноосной формы размером около 1 мкм. При использовании метода ИПС пористость композиционного материала снижается как при увеличении времени выдержки, так и при увеличении температуры до 1300 °С, после чего снижение пористости останавливается. Фазовый состав также значительно зависит от температуры ИПС. При температуре 1200 °С содержание карбосилицида титана минимально, оно увеличивается при увеличении выдержки. Подобное влияние времени выдержки наблюдается и при температуре 1300 °С, максимальное содержание  $Ti_3SiC_2$  достигнуто при температуре спекания 1300 °С и выдержке 25 мин. При повышении температуры до 1400 °С карбосилицид титана образуется на ранних этапах спекания, а при длительной выдержке происходит его распад с образованием силицидов титана. Регулируя параметры ИПС имеется возможность получать композиционный материал с заданным соотношением структурных элементов. Сравнение экспериментальных данных о фазовом составе с результатами теоретического моделирования показало их различие при температуре 1200 °С, приближение при увеличении температуры и практически соответствие стехиометрическому карбосилициду титана при 1400 °С. Дано обоснованное объяснение таким результатам. Установлено, что физико-механические свойства материалов системы «титан-кремний-углерод» зависят от пористости и фазового состава, определяемых методами и параметрами получения. Наличие карбосилицида титана в композиционных материалах обеспечивает квазипластичное поведение композита, а повышение содержания карбида титана – увеличение твердости. Наиболее гибким методом, позволяющим регулировать пористость и фазовый состав материалов, а значит, прогнозировать их свойства, является ИПС.

В шестой главе изложено влияние модифицирующих нанодисперсных добавок карбида титана, карбида кремния и оксида алюминия на формирование структуры и свойства керамических материалов системы Ti-Si-C при спекании. При ИПС модифицирование нанокарбидом титана исходных смесей снижает скорость усадки, температуру фазовых превращений и активизирует синтез новых фаз. Введение 1 вес.% нано-TiC приводит к увеличению доли карбосилицида титана с 74,8% до 85,2%, снижению содержания карбида титана с 21,9% до 14,7% и промежуточной фазы  $Ti_5Si_3$  с 3,3% до 0,1%. Увеличение содержания нано-TiC в смесях до 2-4 вес.% слабо влияет на фазовый состав композита  $Ti_3SiC_2/TiC$ . При спекании механоактивированных смесей Ti - C - 20 вес % SiC и Ti - C - 20 вес.% SiC-10 вес.%  $Al_2O_3$  на механизм консолидации значительно влияет добавка дисперсного оксида алюминия, снижающая скорости усадки, а также повышающая температуру её начала. Добавление оксида алюминия способствует формированию большего количества карбосилицида при спекании. При ГП в шихте  $3 Ti + 1,25SiC + 0,75 C$  без добавки оксида алюминия содержание фазы  $Ti_3SiC_2$  составляет 50 %, а при введении 5 % оксида алюминия достигает 90 %. При ИПС введение в состав КМ 10% оксида алюминия снижает усадку и увеличивает пористость, прямо зависящую

от температур ИПС: 15 % при 1300 °С, 5 % при 1350 °С и 1 % при 1400 °С, но фазовый состав КМ при этом практически сохраняется и характеризуется образованием карбида титана (основная масса материала) и карбосилицида титана (в количестве до 10 %). Микроструктура всех составов представляет собой матрицу из зёрен карбида титана с размером около 2 мкм, содержащую небольшое количество карбосилицида титана. В матрице распределены зёрна карбида кремния с размером 5-20 мкм. В микроструктуре материала оксид алюминия наблюдается в виде округлых включений субмикронного размера. Максимальной прочностью обладает материал с добавлением 3 % оксида алюминия: прочность при изгибе  $207 \pm 11$  МПа, прочность при сжатии  $1800 \pm 200$  МПа, что на 15 % и 180 % выше, чем у материала без добавки. Трещиностойкость изменяется от 7 ( $3 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ) до  $12 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  ( $10 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ) в зависимости от содержания оксида алюминия. Сравнительные испытания износостойкости показывают превосходство износостойкости КМ ГП на основе карбосилицида титана против карбида кремния в 5-7 раз. Поверхность КМ за счёт квазипластичности слоистых зёрен фазы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  сглаживается и прирабатывается к ответному телу. Износостойкость материала, полученного при ИПС, несмотря на аналогичный состав и микроструктуру, значительно уступает ГП материалу. Увеличение доли карбида титана в КМ повысило износостойкость. Матрица из карбида титана формируется при реакционном спекании МА шихты на основе порошка титана с карбидом кремния и углеродом. Массовое содержание элементов подобрано таким образом, чтобы обеспечить необходимый конечный фазовый состав. Наибольшее значение износостойкости разработанного композиционного материала превышает износостойкость горячепрессованного карбида кремния в 30 раз. Образцы с добавлением наноразмерного карбида титана в количестве 1 вес.% обладают более высокой износостойкостью по сравнению с материалами, не содержащими нанодисперсный TiC или с их содержанием более 1 вес.%. Износостойкость увеличивается в 10 раз при практически неизменных твёрдости ( $\text{HV} \approx 6,5$  ГПа) и трещиностойкости ( $K_{\text{IC}} \approx 10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ). Проведено также исследование жаростойкости спечённых, горячепрессованных и ИПС материалов, найдены закономерности их окисления при различных температурах.

**В седьмой главе** представлены результаты исследования консолидации диоксидов титана и циркония. При использовании метода ИПС возможно получение керамики на основе диоксида титана, содержащей добавки углерода различных модификаций. Плотность образцов при ИПС равна  $3.20 \text{ г/см}^3$ , при спекании на воздухе  $\sim 3.73 \text{ г/см}^3$ . Материал проявляет ярко выраженную слоистость и может представлять интерес в качестве износостойкого или теплозащитного покрытия. Консолидация промышленного порошка  $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$  методом ИПС показали, что полученный распылительной сушкой сферический нанопорошок не может быть использован при формировании покрытия методом ИПС. Применение лабораторного наноразмерного порошка  $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученного по золь-гель технологии в Научном центре порошкового материаловедения ПНИПУ, позволило в ходе ИПС с температурой 1220 °С получить керамику с требуемой пористостью 14

% для формирования внешнего слоя теплозащитного покрытия на жаропрочном сплаве.

В восьмой главе и Приложениях представлены результаты практического применения проведённых исследований. Разработаны установка ГП, оснастка для изготовления методом ИПС деталей торцевого уплотнения центробежного насоса системы охлаждения дизельного двигателя, технология изготовления колец скольжения торцевого уплотнения из керамического материала на основе карбидов титана и кремния. Методом ИПС изготовлена пара скольжения торцевого уплотнения из керамического материала  $TiC - 20\% SiC - 3\% Al_2O_3$  по разработанной технологии и проведены её стендовые испытания, которые показали отсутствие заметного износа пары трения после 500 ч работы в торцевом уплотнении центробежного насоса системы охлаждения ДВС. Относительный износ электродов «медь-карбосилицид титана», изготовленных методом ИПС, при электроэрозионной прошивке был меньше, чем у чистой меди. Расчёт ожидаемого экономического эффекта от использования разработанной технологии получения износостойкого материала на основе карбида титана в торцевых уплотнениях центробежных насосов по сравнению с парой трения из карбида кремния показал, что за счёт снижения продолжительности этапа консолидации порошкового материала себестоимость снижается на 73 % вследствие уменьшения трудозатрат и расхода электроэнергии, а за счёт повышения износостойкости ресурс работы узла трения увеличивается не менее, чем в 10 раз, что проявляется в увеличении межремонтных промежутков, а следовательно, в проявлении дополнительного экономического эффекта.

#### **Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы**

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне, обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов подтверждается большим объёмом и воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, их соответствием результатам теоретических расчетов, применением комплекса современного аналитического оборудования для исследования процессов и продуктов консолидации исходных порошков, микроструктурного, элементного и фазового анализа, определения физико-механических, трибологических и коррозионных свойств консолидированных материалов, сопоставлением полученных результатов с существующими литературными данными, результатами практической апробации некоторых изделий.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени апробированы, неоднократно докладывались и обсуждались на 14 международных и российских конференциях. Основные научные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных изданиях (20 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК, и 16 публикаций в изданиях, включенных в базы данных Web of Science и Scopus), всего по теме диссертации опубликовано 59 печатных работ, в том числе получено девять патентов РФ на изобретение.

## Научная новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации

Впервые разработана тройная диаграмма фазовых состояний, позволяющая прогнозировать фазовый состав в системе «титан-кремний-углерод». 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 2 ч; установлена последовательность реакций синтеза карбосилицида и карбида титана при МА; показана необходимость МА для синтеза карбосилицида титана, а также каталитическое действие оксидов алюминия и циркония на синтез карбосилицида титана. На основе структурно-фазового анализа и кинетики уплотнения, определен механизм формирования структуры при искровом плазменном спекании системы « $Ti - SiC - C$ », показано каталитическое влияние оксида алюминия в количестве 3-7 мас. % при температуре 1400 °С на синтез карбосилицида титана чрез образование силицидов титана. Получены экспериментальные закономерности формирования фаз в системе « $Ti - SiC - C$ » при различных видах консолидации, позволяющие прогнозировать фазовый состав материала от параметров синтеза. Установлено, что формирование аналогичных фазовых составов при ИПС происходит на 100 градусов ниже, чем при ГП, что связано с высокой скоростью нагрева и воздействием локальных температур прямого нагрева при ИПС. Предложены физические модели, связывающие фазовый состав, пористость и параметры реакционного синтеза фаз в условиях консолидации методами ГП и ИПС. На основе установленных закономерностей разработана серия новых композиционных материалов « $Ti - SiC - C$ », полученных методом ИПС, обладающих повышенной износостойкостью до 30 раз по сравнению с карбидом титана за счет высокой плотности, формирования карбидов и слоистых квазипластичных ламеллярных фаз, подавления синтеза силицидов по границам зерен.

### Практическая значимость работы

Разработаны новые износостойкие материалы на основе карбида титана, полученные методами ИПС (патент № 2610380, № 2372167), обладающие не менее чем в 10 раз большей износостойкостью по сравнению с карбидом кремния. Разработаны технологические рекомендации для производства износостойких материалов на основе карбосилицида титана методом ИПС (патент № 2638866), обеспечивающие повышенные ресурс работы и более высокую производительность изготовления по сравнению с ГП. Разработана технологическая оснастка, технологические рекомендации для производства детали «Торцевое уплотнение» (лабораторный регламент, патент № 2639437), удовлетворяющих техническим условиям на детали торцевого уплотнения центробежных насосов системы охлаждения дизельного двигателя ДТ-50 (акты испытаний). Разработан способ получения композиционного керамического материала на основе карбосилицида титана методом ГП (патент № 2421534), позволяющий в 7-10 раз повысить ресурс

работы пар трения по сравнению с карбидом кремния, полученного ГП. Показана возможность использования карбосилицида титана для изготовления композиционных электродов-инструментов на основе меди для электроэрозионной обработки металлов с пониженным относительным электроэрозионным износом за счет хорошей электропроводности и капиллярной 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. Разработана и изготовлена установка ГП для проведения экспериментальных работ по исследованию влияния параметров консолидации на структуру и свойства керамических материалов на основе тугоплавких соединений.

### **Замечания по диссертационной работе**

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований, к диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. Название диссертации не полностью отражает ее содержание, так как наряду с консолидацией методом искрового плазменного спекания исследуется также консолидация при горячем прессовании и реакционном спекании.
2. На стр. 9 написано «...разработана серия новых композиционных материалов «Ti – SiC – C», полученных методом ИПС...», более точно следовало бы написать «...разработана серия новых композиционных материалов, полученных методом ИПС из системы «Ti – SiC – C»...».
3. Вызывают недоумение указанные на стр. 18 «...диэлектрические свойства, проявляемые карбидом титана TiC», так как известно, что карбид титана обладает хорошей электропроводимостью.
4. На стр. 37 в таблице 4 не расшифрованы и не понятны обозначения  $Ti_3SiC_2$  МЗ и  $Ti_3SiC_2$  КЗ.
5. На стр. 44 написано «...МА элементарных порошков...», а на стр. 52 «Элементарные порошки», а более правильно вместо «элементарных порошков» использовать термин «элементных порошков».
6. На стр. 74 удельная поверхность МА шихты указана в  $г/см^3$ , а должна быть в  $м^2/г$ .
7. На стр. 81 и 227 используется термин «тернарная фаза  $Ti_3SiC_2$ », вместо которого следовало бы использовать русский термин «тройная фаза  $Ti_3SiC_2$ ».
8. На стр. 105 на правом рисунке 33 микроструктуры не указан масштаб.
9. На стр. 131 вместо рисунка 6 должен быть указан рисунок 57.
10. На стр. 137 на рисунке 61 надписи по осям не читаемы.
11. На стр. 197-200 фазы обозначены непонятными значками, например, на стр. 200 значком велосипеда.
12. На стр. 209 в конце заголовка п.8.1 вместо «на основе карбида титана» должно быть «на основе карбосилицида титана».
13. Встречаются также неисправленные опечатки на стр. 9, 50, 102, 113, 261.



## Заключение

Однако указанные замечания носят редакционный характер и свидетельствуют о том, что оппонент внимательно прочитал весь текст диссертации и не нашел замечаний по существу. Диссертационная работы Каченюка М.Н. является законченным исследованием, выполненном на высоком научном уровне, содержит большое количество новых важных теоретических и экспериментальных данных, выводы по результатам работе обоснованы, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Каченюка М.Н. является научно-квалификационной работой, в которой решена научная проблема разработки научных основ и технологии получения керамических материалов на основе соединений титана, циркония, кремния при консолидации искровым плазменным спеканием, имеющая важное хозяйственное значение. По объёму полученных результатов и научной значимости диссертация соответствует всем критериям, в том числе п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Каченюк Максим Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,  
зав. кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия,  
наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный  
технический университет», доктор физико-математических  
наук (01.04.17 – Химическая физика, в том числе физика  
горения и взрыва), профессор

Амосов

Александр Петрович

Тел. (846) 242-28-89. E-mail: [egundor@yandex.ru](mailto:egundor@yandex.ru).

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус.

30 января 2023 г.

Подпись А.П. Амосова удостоверяю.  
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»,  
доктор технических наук



Ю.А. Малиновская