

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«Пермский национальный исследовательский политехнический
университет»**

Заключение диссертационного совета Д ПНИПУ.05.16
**по диссертации Каченюка Максима Николаевича
на соискание ученой степени доктора технических наук**

Диссертация «Формирование структуры и свойств керамических материалов на основе соединений титана, циркония, кремния при консолидации искровым плазменным спеканием» по специальности 2.6.5 Порошковая металлургия и композиционные материалы (технические науки) принята к защите «26» декабря 2022 г. (протокол заседания №2) диссертационным советом Д ПНИПУ.05.16, созданным по приказу ректора Пермского национального исследовательского политехнического университета от «05» октября 2022 г. № 92-О в рамках реализации предоставленных ПНИПУ прав, предусмотренных абзацами вторым - четвертым пункта 3.1 статьи 4 Федерального закона от 23 августа 1996 г. N 127-ФЗ «О науке и государственной научно-технической политике» на основании распоряжения Правительства Российской Федерации от 23 августа 2017 г. N 1792-р. Диссертация выполнена в ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Министерства науки и высшего образования РФ, кафедра «Механика композиционных материалов и конструкций».

Научный консультант - Оглезнева Светлана Аркадьевна, доктор технических наук (05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы), доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», профессор кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций».

Официальные оппоненты:

Амосов Александр Петрович, доктор физико-математических наук (01.04.17 – Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва), профессор, Федеральное

государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», кафедра «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», заведующий кафедрой;

Буякова Светлана Петровна, доктор технических наук (01.04.07 – Физика конденсированного состояния), профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики прочности и материаловедения» Сибирского отделения Российской академии наук, заместитель директора по науке;

Еремеева Жанна Владимировна, доктор технических наук (05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», кафедра «Порошковая металлургия и функциональные покрытия», профессор кафедры дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград, (отзыв ведущей организации утвержден 7 февраля 2023 г. Кузьминым Сергеем Викторовичем, первым проректором Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», член-корреспондентом РАН, доктором технических наук, профессором, заслушан 7 февраля 2023 г. на заседании факультета технологии конструкционных материалов Волгоградского государственного технического университета и подписан Крохалевым Александром Васильевичем, доктором технических наук, доцентом, и Гуревичем Леонидом Моисеевичем, доктором технических наук, доцентом) указала, что диссертационная работа соответствует «Положению о присуждении ученых степеней ПНИПУ» и требованиям ВАК.

По теме диссертации соискателем опубликовано 59 научных трудов, в том числе 20 работ – в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени, из них 16 работ – в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus, соискателем получено 9 патентов Российской Федерации на изобретения. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об

опубликованных соискателем научных трудах. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Каченюк М.Н. Получение композиционного материала на основе Ti_3SiC_2 методом механосинтеза // Вопросы материаловедения. 2008. № 2 (54). С. 210-218.

Показано влияние механоактивации и горячего прессования на формирования структуры, механические и триботехнические свойства керамического материала на основе карбосилицида титана. Определены оптимальные параметры синтеза, обеспечивающие получение композиционного порошка с содержанием Ti_3SiC_2 порядка 30 % и размером частиц 3.5 мкм. Последующее горячее прессование позволяет формировать материал с пористостью ~ 2 %, состоящий на 90 % из Ti_3SiC_2 и имеющий микрокристаллическую структуру.

2. Каченюк М.Н. Получение и исследование износостойкости композиционного материала на основе карбосилицида титана // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 1. С. 23-27.

Приведены результаты исследования получения керамического материала на основе карбосилицида титана методом механоактивации и горячего прессования и влияние параметров изготовления на его износостойкость. Показано, что износостойкость материала при сухом трении выше в 1,5 - 5 раз, чем у карбида кремния.

3. Анциферов В.Н., Каченюк М.Н., Сметкин А.А. Закономерности уплотнения и фазообразования в системе Ti-SiC-C При плазменно-искровом спекании // Новые огнеупоры. 2015. № 4. С. 16-19.

Приведены результаты исследования уплотнения и фазообразования при искровом плазменном спекании механоактивированных композиций на основе титана. Показано, что плазменно-искровое спекание механоактивированной смеси 3 Ti-1,25 SiC-0,75 C в мольном соотношении при температуре 1300 °С обеспечивает формирование плотного материала, содержащего максимальное количество карбосилицида титана. Консолидированный материал состоит из ламеллярной структуры Ti_3SiC_2 и микрокристаллических зерен Ti_xC_y .

4. Экспериментальные исследования и термодинамические расчеты структурно-фазового состава в системе Ti-Si-C при термообработке/ В.В. Попов, И.И. Горбачев, А.Ю. Пасынков, М.Н. Каченюк, О.В. Сомов // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 4. С. 51-59.

Представлены результаты термодинамического моделирования фазообразования в тройной системе Ti — Si — C при температурах 1100 — 1400 °C и сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными. Показано, что в исследованном интервале температур возможно образование твердых растворов на основе Ti и Si; стехиометрических фаз SiC, Ti₃Si, TiSi, TiSi₂, Ti₅Si₄, Ti₃SiC₂; фаз переменной стехиометрии TiC_x, Ti₅Si₃C_x; графита и жидкой фазы. При получении экспериментальных образцов различными методами консолидации фазовый состав зависит не только от температуры, но и от времени термообработки, что является следствием ограниченной скорости твердофазного синтеза соединений. При увеличении температуры синтеза выше 1300 °C фазовый состав приближается к расчётному. При повышении температуры выше 1400 °C начинается распад образовавшегося карбосилицида титана с образованием карбида титана.

5. Каченюк М.Н., Сметкин А.А., Сомов О.В. Получение пар трения торцевых уплотнений из композиционного материала системы TiC-SiC//Тракторы и сельхозмашины. 2019. № 3. С. 64-69.

Представлены результаты ускоренных испытаний торцевого уплотнения центробежного насоса из керамического материала на основе карбида титана, полученного по технологии механоактивации и искрового плазменного спекания, разработанной в Научном центре порошкового материаловедения. Показано соответствие испытанных материалов требованиям надёжности и долговечности, отсутствие видимого износа, разрушения пары трения и протечек охлаждающей жидкости.

На диссертацию поступило 12 отзывов, все положительные. Отзывы поступили от: д.т.н., генерального директора АО «НПП «Полигон-МТ» Васина В. А.; д.т.н., доцента, профессора кафедры «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов» ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт» Крита Б. Л.; д.т.н., профессора, академика НАН Беларуси, генерального директора Государственного научно-производственного объединения порошковой металлургии Ильющенко А. Ф. (Республика Беларусь, г. Минск); д.т.н., профессора, зав. каф. «Строительные материалы, механизация и геотехника» ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет» Яковлева Г. И.; д.т.н., профессора, чл.-корр. РАН, директора ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения» РАН, Алымова М. И.; к.т.н., советника генерального директора ООО «Научно-технический центр «Бакор» Тарасовского В.П.; д.т.н., начальника

отделения металлических материалов и металлургических технологий АО «Композит» Логачёвой А. И.; д.т.н., профессора кафедры «Материаловедение и технология металлов» ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет» Кудрякова О. В.; д.т.н., ВРИО директора ФГБУН Хабаровский Федеральный исследовательский центр Институт Материаловедения ДВО РАН Николенко С. В.; д.т.н., профессора, главного химика ПАО Научно-производственное объединение «Искра» Шайдуровой Г. И.; к.т.н., чл.-корр. Академии инженерных наук, генерального директора ООО «Вириал» Румянцева В. И.; д.т.н., профессора, профессора кафедры «Автомобили и транспортно-технологические комплексы» ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И.Платова» Гасанова Б. Г.

В отзывах отмечается актуальность темы диссертации, практическая и научная значимость работы, новизна полученных результатов и делается заключение, что соискатель заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук.

В отзывах имеются **замечания**: не ясно, как выбирались модифицирующие добавки для синтеза карбосилицида титана; целесообразно было бы дать сравнительную оценку полученным значениям жаростойкости; не ясно, в каких условиях проводились триботехнические испытания износостойких материалов на основе карбосилицида и карбида титана; в автореферате не указано, каким методом определяли трещиностойкость полученных материалов; тема диссертационной работы не совсем точна, в основном, работа направлена на проведения исследований в системе Ti+Si+C (1-6 главы), автор большое внимание уделяет исследованиям по получению компактных материалов в системе Ti+Si+C горячего прессования и вакуумного спекания; не понятно, чем обусловлен выбор составов исследуемых материалов (таблица 1, стр. 8). Состав $3\text{Ti}+1,25\text{SiC}+0,75\text{C}$ и T17SC значительно отличаются по содержанию карбида кремния и углерода; в Главе 4 более точно применять термин механохимическое взаимодействие или механосинтез, а не механоактивация, если речь идет о химических взаимодействиях в порошковых материалах системы Ti+Si+C при интенсивной пластической деформации в высокоэнергетической мельнице; не даны объяснения влиянию значения энергонапряжённости при механоактивации (частоты вращения барабана мельницы) на кинетику измельчения шихты; не ясно влияние нанодисперсных добавок карбида титана и карбида кремния на формирование структуры и свойства керамических

материалов системы Ti-Si-C; было бы целесообразно привести сравнение свойств полученных материалов с другими известными данными; не ясно, каким образом были установлены механизмы формирования фазового состава материалов системы Ti-Si-C; не ясно, порошок диоксида циркония с какими характеристиками использовался для ИПС и какие свойства спечённого материала были изучены; не указано, какой фазовый состав сформировался во внешнем керамическом слое на основе диоксида титана в градиентном материале; не ясно, как выбирались порошки для формирования теплозащитного покрытия и какие изменения в микроструктуре порошкового сплава Inconel 625, металлокерамических и керамических порошковых слоев были обнаружены после испытаний на жаростойкость; не приведено объяснения причин формирования ламеллярной микроструктуры спеченного методом ИПС порошка оксида титана и его свойств; объяснение ускорения усадки при 300-350°C на основе рекристаллизации (С.16, рис. 11 автореферата) вызывает сомнения, поскольку все компоненты исследуемого материала являются тугоплавкими; в диссертации вопросам сращивания частиц и вопросам влияния межчастичных зон на свойства уделено недостаточно внимания; вызывает вопрос возможности широкого использования технологии ИПС в отечественной промышленности, поскольку все экспериментальные работы выполнены автором на установке SPS-1050b японского производства; система Ti-Si-C уже исследована в работах: DuY. et al., VandyopadhyayD., С.Е. Brukl; при описании зависимостей содержания Ti_3SiC_2 , пористости и твердости от температуры спекания керамических материалов с помощью полиномов автор не дал описание полученным параметрам и не провел их сравнение, поэтому не понятен смысл их представления в таком виде; механические характеристики полученных материалов (кроме карбосилицида титана с добавкой Al_2O_3) оценены только микротвердостью, что недостаточно для описания современных конструкционных и функциональных материалов. Автор не оценивал прочность и вязкость полученных карбосилицидов титана; для подтверждения актуальности исследования необходимо представить сравнительный анализ характеристик полученных порошков и спеченных материалов с аналогами, получаемыми другими методами; приводятся термины «синтез и консолидация» как отдельные значения со своими параметрами. Где синтез и где консолидация, а также их конкретные параметры?; в положениях, выносимых на защиту в п.1 представлена запись «Тройная диаграмма «титан-кремний-углерод», тогда как, судя по

автореферату, корректно было бы отметить как результаты моделирования термодинамического состояния системы титан-кремний-углерод и впервые полученные расчётные фазовые диаграммы с содержанием фаз при нагреве до 1400 °С; спорным является утверждение автора о том, что процессы фазообразования в системе титан — кремний углерод в процессе спекания без применения физических воздействий, кроме термообработки при высокой температуре, можно охарактеризовать как реакционное спекание: в исследованных в рассматриваемой работе процессах фазообразования внешние реагенты не участвуют; не ясен физический смысл отрицательных значений скорости изменения высоты (рис. 7 и 18). Не оговорены размерность температуры в выражениях (6 — 8), вид пористости спеченных образцов, условия термоциклирования; в тексте встречаются неудачные выражения («рост решетки материала» на стр. 22, «теплота энергии активации» на стр. 26) и погрешности оформления (вес. % вместо масс. % в таблице на рис. 5, дважды приведенная под разными номерами зависимость твердости карбосилицида титана от содержания фазы и пористости материала на стр. 19; следовало бы более четко отразить в названии темы диссертационной работы все использованные материалы и методы получения керамических материалов на основе системы Ti-Si-C. В частности, только в главе 7 приведены результаты исследований по консолидации в случае добавления оксидов циркония тогда, как влияние оксидов алюминия на структурообразование титаносодержащих керамических материалов изучено более подробно; построенные автором диссертации фазовые диаграммы, показанные на рис 1 и 14, следует назвать неравновесными и лучше было бы показать их как изотермические разрезы тройных систем Si-Ti-C с традиционными концентрационными треугольниками.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их научной специализацией в области порошковой металлургии и композиционных материалов и публикациями по теме диссертации, а ведущей организации — ее широко известными достижениями в области разработки износостойких карбидных порошковых материалов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан комплекс научно обоснованных технических и технологических решений в области получения износостойких порошковых композиционных материалов на основе соединений титана, циркония, кремния, базирующихся на выявленных общих закономерностях формирования их структуры и свойств при искровом плазменном спекании и обеспечивающих возможность создания материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками;

предложен научный подход к выбору оптимальных составов, параметров механоактивации и консолидации порошковых композиций системы «титан-карбид кремния-углерод», включающий анализ термодинамических характеристик соединений в интервале температур 1100-1400 °С и экспериментальные методы получения новых материалов с применением механоактивации и искрового плазменного спекания; предложен научный подход к формированию оригинальной архитектуры теплозащитного покрытия на основе диоксида циркония с градиентной структурой, получаемого методом искрового плазменного спекания, который обеспечивает улучшение стойкости покрытия при термоциклических нагрузках за счет плавного изменения физико-механических свойств материала;

доказана возможность получения методом искрового плазменного спекания новых перспективных керамических материалов заданного фазового состава на основе карбидов титана и кремния, содержащих новый класс слоистых соединений карбосилицида титана с особым сочетанием износостойкости и коэффициентом трения.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана возможность использования расчетных результатов фазового состава соединений системы Ti-Si-C для прогнозирования структуры (в том числе, на количественное содержание фаз Ti_3SiC_2 , TiC_x , $TiSi_2$ и стехиометрический состав $TiSi_x$) и свойств материалов, полученных в работе;

применительно к проблематике диссертации результативно использован метод поиска локальных минимумов энергии Гиббса и CALPHAD-метод – для прогнозирования фазового состава материалов системы «титан-кремний-углерод»; методы механоактивации, искрового плазменного спекания, горячего прессования, реакционного спекания – для получения износостойких материалов на основе карбида и карбосилицида титана; оптической и электронной микроскопии,

рентгеноструктурного и термомеханического анализов, методы триботехнических испытаний, измерений твердости, микротвердости, трещиностойкости, теплофизических характеристик – для изучения структуры и свойств материалов;

раскрыта взаимосвязь фазового состава и параметров механоактивации, консолидации при искровом плазменном спекании, горячем прессовании, реакционном спекании порошковых композиций Ti-SiC-C, кинетикой их уплотнения и механизмами фазообразования, позволяющие прогнозировать структуру и свойства композиционных материалов;

доказано, что при высокоэнергетической обработке порошковой композиции Ti-SiC-C может происходить механохимический синтез карбосилицида титана; механоактивация является необходимым этапом перед искровым плазменным спеканием для формирования карбосилицида титана; добавление нанодисперсного порошка оксида алюминия активизирует синтез и увеличивает выход карбосилицида титана при искровом плазменном спекании;

экспериментально определено, что фазовый состав композиционных материалов на основе карбида и карбосилицида титана, формирующийся при реакционном спекании, горячем прессовании и искровом плазменном спекании, в основном, соответствует диаграмме состояния системы «титан-кремний-углерод»; отклонения от фазового состава связаны с реальными условиями синтеза – наличием легирующих элементов и примесей в порошковых смесях, повышенными температурами в локальных зонах порошкового тела при искровом плазменном спекании, длительностью нагрева до температуры спекания, наличием давления;

изучен фазовый состав материалов, полученных методами горячего прессования и искрового плазменного спекания, и установлено положительное влияние давления, которое способствует сохранению стехиометрического состава смесей и активации спекания;

предложена методика исследования особенностей фазообразования при синтезе карбосилицида титана, включающая определение на разных стадиях спекания усадки, энергии активации спекания, фазового состава и исследования микроструктуры материалов.

Результаты диссертационного исследования рекомендуется использовать в теории и практике порошковой металлургии, материаловедения, при

подготовке специалистов и в производстве конкурентоспособных импортозамещающих керамических изделий машиностроения с повышенной в 7-10 раз износостойкостью.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны технологии получения новых керамических износостойких материалов на основе карбосилицида титана, карбидов титана и кремния методом искрового плазменного спекания, обладающих повышенной в 7-10 раз износостойкостью по сравнению с карбидом кремния; разработан лабораторный регламент для производства деталей «Торцевое уплотнение» методом искрового плазменного спекания; технология изготовления торцевых уплотнений **внедрена** в ООО «МИП «РИТЦ ПМ» (г. Пермь), где **изготовлена** и испытана опытная партия деталей «Торцевое уплотнение» для центробежных насосов с повышенной износостойкостью и стойкостью к воздействию температур и агрессивных сред; оценка экономического эффекта показала снижение себестоимости изготовления изделия на 70 % по сравнению с аналогами из карбида кремния при кратном понижении износа;

разработаны составы и способы изготовления износостойких материалов системы «титан-кремний-углерод» методами искрового плазменного спекания и горячего прессования (патенты №№2610380, № 2372167, 2638866, 2639437, 2421534), а также функционально-градиентного теплозащитного покрытия (патент № 2766404); разработана и изготовлена установка горячего прессования;

выявлены закономерности процесса изнашивания композиционных материалов на основе карбосилицида титана, карбидов титана и кремния, изготовленных методом искрового плазменного спекания, в зависимости от их фазового состава;

определены оптимальные составы и параметры изготовления новых материалов методами искрового плазменного спекания и горячего прессования для эксплуатации в условиях трения, в климатическом диапазоне температур, повышенных температурах и в агрессивных средах (растворы H_2SO_4 , HCl);

создана система практических рекомендаций по получению керамических износостойких материалов на основе двойных и тройных соединений титана, кремния, углерода методами механоактивации и искрового плазменного спекания.

Результаты диссертации внедрены в учебный процесс ПНИПУ при подготовке бакалавров и магистров направления «Материаловедение и технологии материалов» 22.03.01 и 22.04.01.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены на сертифицированном оборудовании, показана воспроизводимость результатов в различных условиях;

теория построена на известных данных и согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

идея базируется на анализе обобщении передового опыта синтеза керамических износостойких материалов, в том числе тернарных соединений со слоистой структурой; использовано сравнение результатов, полученных автором с данными полученными ранее по рассматриваемой тематике; установлено качественное и количественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике; использованы современные методики сбора и обработки исходной информации и сравнительные испытания свойств разработанных материалов, проведена статистическая обработка данных. Полученные данные обладают новизной.

Личный вклад соискателя состоит во включенном участии на всех этапах процесса, непосредственном участии в получении исходных данных и научных экспериментах, разработке и изготовлении экспериментальной установки горячего прессования и оснастке, выполненных при участии автора обработке и интерпретации экспериментальных данных, выполненной при участии автора подготовке основных публикаций по теме диссертации.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ, утвержденным приказом ректора ПНИПУ от 09 декабря 2021 г. № 4334-В: в ней изложены новые научно обоснованные технические и технологические или иные решения в области создания износостойких композиционных материалов с повышенными

триботехническими характеристиками, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

На заседании « 28 » февраля 2023 г. диссертационный совет Д ПНИПУ.05.16 принял решение присудить Каченюку Максиму Николаевичу ученую степень доктора технических наук (протокол заседания № 3).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за присуждение ученой степени – 13, против присуждения ученой степени – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя диссертационного совета
Д ПНИПУ.05.16,
доктор технических наук, проф


/ Симонов Ю.Н. /

Ученый секретарь диссертационного совета
Д ПНИПУ.05.16,
кандидат технических наук, пер




/ Кульметьева В.Б. /

«28» февраля 2023г.

М.П.