

## Отзыв

официального оппонента  
на диссертационную работу  
Истоминой Елены Иннокентьевны  
«Кремнийсодержащие МАХ фазы и карбидные материалы в реакциях с участием  
монооксида кремния»,  
представленную на соискание учёной степени доктора технических наук  
по специальности 2.6.14 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов»

Представленная диссертация посвящена комплексному изучению процессов образования, модифицирования и коррозионного поведения кремнийсодержащих МАХ фаз и карбидокремниевых материалов в реакциях с участием монооксида кремния SiO. Работа находится в русле современных направлений развития конструкционной керамики и композиционных материалов для эксплуатации в экстремальных условиях и затрагивает одновременно фундаментальные вопросы химии твёрдого тела и прикладные аспекты технологии тугоплавких неметаллических материалов.

**Актуальность исследования** определяется объективными потребностями высокотехнологичных отраслей – авиационной и ракетно-космической техники, энергетики, а также производств, где узлы и агрегаты длительно эксплуатируются при высоких температурах, в агрессивных газовых средах и под воздействием термоциклических и ударных нагрузок. Для таких условий необходимы материалы, которые одновременно сохраняют высокую прочность, трещиностойкость, термостойкость и химическую стабильность в широком интервале температур. Диапазон материалов, способных удовлетворять этим требованиям, традиционно ограничен тугоплавкими бескислородными соединениями, среди которых карбид кремния и МАХ фазы занимают особое положение.

Отдельное место в этом классе принадлежат кремнийсодержащим МАХ фазам  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_4SiC_3$ , сочетающим керамические и металлические свойства, а также непрерывным волокнам SiC и композитным волокнам C/SiC, востребованным в керамоматричных и металломатричных системах. Вместе с тем существующие методы синтеза МАХ фаз и волокон SiC, как правило, отличаются сложностью, высокой стоимостью, ограниченными возможностями масштабирования. На этом фоне идея целенаправленного использования монооксида кремния в качестве активного участника высокотемпературных процессов синтеза и модифицирования материалов выглядит актуальной и перспективной.

В диссертации сформулирована и реализована концепция, согласно которой монооксид кремния выступает ключевым реагентом при получении и трансформации кремнийсодержащих МАХ фаз и карбидокремниевых материалов. Сочетание вакуумного карбосиликотермического восстановления оксидов с участием карбида кремния в роли восстановителя и газофазного силицирования в атмосфере SiO позволяет преодолеть ограничения традиционных технологий и создать предпосылки для менее энергоёмких и более масштабируемых процессов. Актуальность подтверждается не только общенаучной значимостью поставленных задач, но и конкретными актами внедрения разработанных материалов и технологий в промышленность, а также их использованием в учебном процессе.

**Целью работы** является разработка химико-технологических основ получения кремнийсодержащих МАХ фаз, волокон карбида кремния и керамических материалов на их основе при использовании оксидов переходных металлов 4–5 групп, карбида кремния в качестве восстановителя и монооксида кремния в качестве силицирующего агента. Эта цель носит комплексный характер и предполагает решение как фундаментальных, так и прикладных задач.

В рамках достижения поставленной цели автором выполнен термодинамический анализ фазовых равновесий и химических реакций в системе Ti–Si–C–O с участием газа SiO; разработан метод синтеза кремнийсодержащих МАХ фаз в объёме на основе совмещения карботермического и силикотермического восстановления оксидов; исследовано влияние состава шихты, дополнительных восстановителей и режимов термообработки на фазовый состав и микроструктуру продуктов; установлены области существования и особенности новых кремнийсодержащих МАХ фаз в системе Zr–Ti–Si–C; изучены свойства керамики на их основе; исследованы закономерности фазообразования и микроструктурной эволюции при силицировании и десилицировании карбидов и оксикарбидов титана в атмосфере SiO и CO; разработан метод синтеза непрерывных композитных волокон C/SiC посредством высокотемпературного силицирования углеродных волокон в специально спроектированных реакторах. Поставленные задачи согласованы как между собой, так и с общей логикой исследования – от термодинамического обоснования и научной идеи до её экспериментальной реализации в виде конкретных технологических решений.

**Научная новизна** диссертации носит многоплановый характер и проявляется как в получении новых соединений и материалов, так и в развитии представлений о высокотемпературных процессах с участием монооксида кремния. Предложен и реализован новый подход к синтезу кремнийсодержащих МАХ фаз, в котором в рамках единого процесса объединены карботермическое и силикотермическое восстановление оксидов переходных металлов 4–5 групп с использованием карбида кремния как базового восстановителя и элементарных кремния и углерода в качестве дополнительных реагентов. Показано, что решающую роль в формировании целевых фаз играет газообразный SiO, определяющий направление реакций и фазовый состав продуктов.

Наиболее существенным элементом новизны является синтез и экспериментальная идентификация ранее неизвестных кремнийсодержащих МАХ фаз  $Ti_4SiC_3$ ,  $Zr_2TiSiC_2$  и  $Zr_3TiSiC_3$ . Автор установил их кристаллографические параметры, особенности атомного упорядочения и области существования, показал влияние легирования цирконием на механические и термомеханические свойства МАХ керамики и положение температуры хрупко-вязкого перехода. Эти результаты заметно расширяют круг известных МАХ фаз и открывают новые возможности для целевого конструирования их свойств.

Существенный вклад в новизну вносит разработка метода получения высокоплотной керамики на основе высокоэнтропийного карбида (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C, синтезированного методом вакуумного карбосиликотермического восстановления с формированием сопутствующей силицидной фазы (Nb,Ti)Si<sub>2</sub>, выступающей в роли эффективной спекающей добавки. Установлены закономерности формирования защитного поверхностного слоя и обратимого цикла «силицирование–десилицирование» в системе  $Ti_3SiC_2$ –TiC в атмосферах CO и SiO, что уточняет представления о поведении МАХ керамики в среде CO.

Новым является предложенный способ химической модификации порошков карбида титана посредством их силицирования в атмосфере SiO с формированием оболочки из фазы  $Ti_3SiC_2$ . Показано, что этот слой существенно повышает спекаемость порошков и обеспечивает получение практически беспористой керамики  $TiC-Ti_3SiC_2$  при режимах спекания, при которых исходный  $TiC$  спекается значительно хуже и формирует керамику с высокой пористостью. Наконец, разработан и реализован оригинальный метод получения непрерывных композитных волокон C/SiC со структурой «сердцевина-оболочка» путём высокотемпературного силицирования углеродных волокон газом SiO в полужакрытом трёхсекционном реакторе с замкнутым газовым циклом, обеспечивающим высокий коэффициент использования SiO и формирование равномерной субмикрористаллической оболочки  $\beta$ -SiC.

**Практическая значимость** работы подтверждается как характером поставленных задач, так и степенью их технологической проработки. Разработаны схемы вакуумного карбосиликотермического восстановления, позволяющие получать порошки кремнийсодержащих МАХ фаз и высокоэнтропийных карбидов в формах, пригодных для последующей переработки в керамику и композиты. Предложены и опробованы технологические регламенты газофазного силицирования, обеспечивающие модификацию порошков  $TiC$  и формирование поверхностного слоя из МАХ-фазы, что может быть использовано для повышения спекаемости и улучшения свойств широкого круга карбидных материалов.

Показана возможность получения керамических материалов на основе кремнийсодержащих МАХ фаз, которые, в отличие от множества традиционных керамик, поддаются токарно-фрезерной обработке стандартными металлорежущими инструментами и могут быть использованы в узлах трения насосного оборудования. Разработанные композитные волокна C/SiC применены при создании экспериментальных образцов металломатричных композитов для авиационной техники, а также продемонстрирована перспектива использования таких волокон для изготовления микроканальной керамики. Практическая значимость дополнительно подтверждается семью патентами на изобретения, одним патентом на полезную модель и актами внедрения на предприятиях целлюлозно-бумажной, атомной и авиационной отраслей. Включение материалов диссертации в учебный процесс расширяет вклад работы в подготовку специалистов в области химии и материаловедения.

**Степень обоснованности научных положений и достоверности полученных результатов** оценивается как высокая. Автор опирается на комплексный арсенал современных методов физико-химического анализа: рентгенофлуоресцентную спектрометрию, порошковую рентгеновскую дифрактометрию с количественной обработкой методом Ритвельда, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, рентгеноспектральный микроанализ, EBSD-анализ, термический анализ. Применяются аттестованные методики механических испытаний (прочность при изгибе, микротвёрдость, трещиностойкость), обеспечивающие корректность сравнения с известными аналогами.

Существенное место в обосновании результатов занимает термодинамический анализ, позволяющий предсказать направления реакций, устойчивые фазы и области их существования. Экспериментальные данные согласуются с расчётными выводами, что усиливает доверие к предложенным механизмам фазообразования и коррозии. Результаты многократно воспроизведены в различных сериях опытов, продемонстрирована их

устойчивость при изменении режимов синтеза. Широкая внешняя экспертиза в форме публикаций в рецензируемых журналах, докладов на международных и всероссийских конференциях, а также наличие патентной защиты служат дополнительным подтверждением достоверности и научной состоятельности выполненной работы.

Основное содержание диссертации структурировано традиционным образом и включает введение, шесть глав основного текста, заключительные выводы, список литературы и приложения. Объём диссертации составляет 375 страниц, иллюстративный материал представлен 171 рисунком и 35 таблицами, что отражает масштаб и глубину проведённых исследований.

**Во введении** обоснована актуальность тематики, сформулированы цель и задачи, раскрыты научная новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, указаны методы исследования, степень достоверности результатов и сведения об их апробации. Введение носит концентрированный характер и задаёт чёткую рамку всего исследования.

**Первая глава** представляет собой обстоятельный обзор литературы по МАХ фазам, кремнийсодержащим соединениям системы Ti–Si–C, волокнам SiC и химии монооксида кремния. Подробно рассмотрены структура, свойства, особенности фазовых равновесий и методы синтеза МАХ фаз, уделено внимание проблемам масштабирования технологий, управляемости фазовым составом и температуре хрупко-вязкого перехода. Проанализированы существующие подходы к получению волокон SiC и композитных волокон C/SiC, показаны ограничения методов CVD и пиролиза полимерных прекурсоров, сформулирована проблема обеспечения равномерной оболочки SiC на углеволокнах. Отдельный раздел посвящён термодинамике образования и реакционной способности SiO, его формам существования и техническому применению. В целом, первая глава не только систематизирует известный материал, но и выявляет ключевые нерешённые вопросы, связанные с использованием монооксида кремния в синтезе и модифицировании керамических материалов.

**Во второй главе** автор обращается к термодинамике системы Ti–Si–C–O. На основе проведённых расчётов построены диаграммы устойчивости фаз в подсистемах Si–C–O и Ti–Si–C–O. Показано, что реакционная пара SiO<sub>2</sub>–Si является наиболее эффективным твёрдофазным источником монооксида кремния, обеспечивающим практически однокомпонентную по SiO газовую фазу. Установлено, что взаимодействие газа SiO с углеродом и карбидом титана термодинамически выгодно ведёт к образованию SiC и МАХ фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> по сравнению с альтернативными направлениями. Детально проанализировано карбосиликотермическое восстановление TiO<sub>2</sub> с использованием SiC, выделен диапазон отношения парциальных давлений P<sub>SiO</sub>/P<sub>CO</sub>, при котором наиболее вероятно формирование Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, и показаны условия, при которых система переходит к образованию преимущественно TiC или TiSi<sub>2</sub>. Эта глава задаёт термодинамическую основу для выбора режимов последующих экспериментальных исследований.

**Третья глава** посвящена разработке и экспериментальной реализации метода вакуумного карбосиликотермического восстановления оксидов переходных металлов для синтеза кремнийсодержащих МАХ фаз и керамики. Описана конструкция трёхсекционного реактора, обеспечивающего заданное отношение парциальных давлений SiO и CO и защиту оборудования от воздействия газовой фазы. Показано, что использование SiC в качестве основного восстановителя позволяет эффективно получать объёмные фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и Ti<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub> из оксидного сырья, оптимизировать составы шихты и

температурно-временные режимы, а также впервые реализовать в объёме  $Ti_4SiC_3$  и провести её кристаллографическую и микроструктурную характеристику. На основе синтезированных порошков методом горячего прессования получены плотные керамики и композиты  $Ti_3SiC_2/Ti_4SiC_3-TiC-SiC$  с высокими механическими характеристиками. В этой же главе представлены результаты по получению новых кремнийсодержащих МАХ фаз в системе  $Zr-Ti-Si-C$ , в том числе твёрдых растворов  $(Ti,Zr)_3SiC_2$ ,  $(Zr,Ti)_3SiC_2$  и фазы переменного состава  $Zr_{2-8}Ti_{1+8}SiC_2$ , а также высокоэнтропийного карбида  $(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C$  с сопутствующей силицидной фазой  $(Nb,Ti)Si_2$ , выполняющей роль спекающей добавки. Демонстрируется универсальность метода ВКСТВ, применённого как к индивидуальным оксидам, так и к титансодержащему минеральному сырью.

**Четвёртая глава** фокусируется на процессах газофазного силицирования карбидов и оксикарбидов титана и металлического титана в атмосфере  $SiO$ . Автором предложены две технологические схемы, различающиеся способом утилизации избытка  $SiO$  (физическая конденсация либо химическое связывание углеродом), что позволяет регулировать загрузку печи и условия насыщения. Детально описаны методики получения исходных фаз  $TiC_x$  и  $TiC_xO_y$  и их последующей обработки при  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  в вакууме. На основе комплексного анализа установлены механизмы протекания реакций, показана определяющая роль содержания углерода в исходных карбидных и оксикарбидных фазах на соотношение образующихся продуктов ( $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_5Si_3C_x$ ,  $TiSi_2$ ,  $SiC$ ). Важнейшим выводом является установление того, что  $Ti_3SiC_2$  формируется как ранний продукт и локализуется под внешним высококремнистым слоем, что подтверждено микроструктурными исследованиями. Особое внимание уделено разработке технологии модификации порошков  $TiC$  путём формирования оболочки из  $Ti_3SiC_2$ , которая резко повышает спекаемость и позволяет получать практически беспористую керамику при режимах горячего прессования, не обеспечивающих уплотнение исходного  $TiC$ .

**Пятая глава** посвящена исследованию высокотемпературной коррозии материалов на основе  $Ti_3SiC_2$  в атмосфере  $CO$  и описывает обратимый процесс десилицирования, термодинамически сопряжённый с описанными ранее реакциями силицирования. На порошках  $Ti_3SiC_2$  показано, что в вакууме и в атмосфере, обогащённой  $SiO$ , фаза сохраняет стабильность до  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , тогда как при увеличении доли  $CO$  реализуется её постепенное превращение в  $TiC$  с выделением  $SiO$ . На плотной керамике  $Ti_3SiC_2$  выявлено формирование характерной двухслойной окалины, состоящей из внешнего плотного слоя  $TiC + \beta-SiC$  и внутреннего пористого слоя  $TiC$ , при этом измерения потери массы и микроструктурные наблюдения позволяют проследить динамику коррозионного процесса и роль защитной окалины. Термодинамические расчёты с учётом парциальных давлений  $CO$ ,  $CO_2$  и  $SiO$  подтверждают предложенный автором механизм.

**Шестая глава** объединяет термодинамические, газодинамические и технологические аспекты получения непрерывных композитных волокон  $C/SiC$  путём силицирования углеродных волокон газом  $SiO$ . Обоснован выбор пары  $SiO_2-Si$  как оптимального источника  $SiO$ , проанализированы альтернативные системы  $SiO_2-C$  и  $SiO_2-SiC$ . Рассмотрены конструкции реакторов открытого и полужакрытого типов, показаны их достоинства и ограничения. Ключевым результатом является создание полужакрытого трёхсекционного реактора, в котором реализуется замкнутый газовый цикл с генерацией и утилизацией  $SiO$  и  $CO$  и достигается высокий коэффициент использования  $SiO$ . Экспериментально получены композитные волокна с углеродной сердцевиной и субмикроструктурной  $\beta-SiC$  оболочкой толщиной порядка долей микрона,

равномерной по длине и поперечному сечению, без оксидных фаз и с хорошей связностью сердцевина–оболочка. Исследовано влияние толщины оболочки на прочностные характеристики волокон, выявлены ограничения, связанные с образованием трещин при избыточной толщине SiC слоя. Показана принципиальная реализуемость использования таких волокон для получения керамоматричных композитов и микроканальной керамики методом горячего прессования с последующим выжиганием углеродной сердцевины.

В разделе «**Выводы**» автор обобщает основные научные и прикладные результаты по всем главам, подчёркивая целостность и завершённость исследования. Итоговые положения логично вытекают из представленного материала и соответствуют сформулированным в начале работы цели и задачам.

Результаты диссертационной работы прошли широкую апробацию. Они неоднократно докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных форумах – Менделеевских съездах по общей и прикладной химии, конференциях по керамическим композиционным материалам (НТ-СМС), российских и российско-китайских конференциях по новым материалам и технологиям, форумах по высокоэнтропийным материалам, конференциях по физико-химии и технологии неорганических материалов и ряде других специализированных мероприятий. Объём публикационной активности впечатляет: по теме диссертации опубликовано 100 научных работ, в том числе 41 статья в журналах из перечня ВАК, а также получено 8 патентов. Диссертационная работа удостоена Премии Правительства Республики Коми в области научных исследований за 2020 год, что свидетельствует о высокой оценке результатов на региональном и федеральном уровнях.

При всех несомненных достоинствах выполненного исследования представляется **возможным высказать несколько замечаний**, которые носят рекомендательный характер.

- 1) В диссертационной работе не представлена оценка устойчивости синтезированных МАХ фаз к окислению кислородом (воздухом). Проводились ли соответствующие эксперименты? Если нет, то возможно ли, опираясь на литературные данные, спрогнозировать степень устойчивости синтезированных новых кремнийсодержащих МАХ фаз к окислению?
- 2) Насколько термически стабильны синтезированные новые кремнийсодержащие МАХ фазы, и при каких температурах можно ожидать их разложение?
- 3) В качестве восстановителя использовали карбид кремния с дисперсностью 5 мкм. Как влияет дисперсность исходных компонентов на кинетику и конечный фазовый состав продуктов при карбосиликотермическом восстановлении оксидов титана и циркония?
- 4) Рисунки 3.12 и 3.40 в третьей главе дублируют друг друга.
- 5) Представляется целесообразным отметить чрезмерный объём диссертации: вместе с приложениями и списком литературы она занимает 411 страниц. Настолько значительный объём затрудняет восприятие и создает впечатление избыточной детализации, часть которой могла бы быть вынесена за рамки основного текста или сведена к более компактному изложению без ущерба для научной новизны и полноты представленных результатов.

В заключении следует отметить, что диссертация Истоминой Елены Иннокентьевны «Кремнийсодержащие МАХ фазы и карбидные материалы в реакциях с участием монооксида кремния» является завершённым, крупным научно-квалификационным трудом, в котором решена важная научно-техническая задача,

имеющая большое значение для развития технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Работа отличается высокой актуальностью, оригинальностью подходов, широтой и глубиной проведённых исследований, содержанием существенно новых научных результатов и высокой степенью их практической проработки.

По содержанию, объёму выполненных исследований, уровню научной новизны и практической значимости полученных результатов диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям по пп. 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней» ВАК, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции с изменениями, утверждёнными постановлением Правительства Российской Федерации от 26.10.2023 № 1786, и является завершённой научно-квалификационной работой, а её автор, Истомина Елена Иннокентьевна, заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по научной специальности 2.6.14 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Заведующий кафедрой химической технологии  
тугоплавких неметаллических и силикатных  
материалов Санкт-Петербургского  
государственного технологического института  
(технического университета), профессор,  
доктор технических наук по специальности  
05.17.11 – Технология силикатных и  
тугоплавких неметаллических материалов

И.Б. Пантелеев

Тел.: +7 (952) 354-82-77

E-mail: panteliev@inbox.ru

Даю свое разрешение на обработку персональных данных и публикацию отзыва в сети Интернет.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

Адрес: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24-26/49 литера А

Тел.: +7 (812) 494-93-39.

E-mail: office@spbti.ru.

Подпись \_\_\_\_\_  
Начальник \_\_\_\_\_

И.Б. Пантелеев  
Е.А. Прохорова