

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИНСТИТУТ ГИДРОДИНАМИКИ

им. М.А. Лаврентьева

СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

(ИГиЛ СО РАН)

Академика Лаврентьева проспект, 15, Новосибирск, 630090
Тел. / факс: (383) 333-16-12. E-mail: igil@hydro.nsc.ru
ОКПО 03533978; ОГРН 1025403648600;
ИНН/КПП 5408100064/540801001



«УТВЕРЖДАЮ»

Врио директора ИГиЛ СО РАН,

к.ф.-м.н.

Э.Р. Прууэл

2022 г.

31 АВГ 2022 № 15320—55-07-805

На № _____

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о научно-практической ценности диссертации

Суворовой Вероники Сергеевны

на тему «Получение тугоплавких керамик на основе карбонитрида гафния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Целью диссертационной работы В. С. Суворовой являлось получение керамических материалов $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ и $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$, а также композитов $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$ объединением методов механической активации, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и искрового плазменного спекания (ИПС). Исследованы макрокинетические параметры СВС в механически активированной смеси $\text{Hf}+0,5\text{C}$. Выявлены особенности фазообразования в системах Hf-C-N и Ta-Hf-C-N при СВС. Детально исследованы закономерности формирования микроструктуры и механические и теплофизические свойства спеченных керамических материалов $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$, $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$ и $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$. Проведены исследования стойкости полученных материалов к окислению при повышенных температурах.

Актуальность темы исследования

В последние годы в керамической технологии возрос интерес к материалам, способным выдерживать интенсивные механические и тепловые нагрузки и работать в окислительной атмосфере при температурах, превышающих 2000 °С. Для получения

керамических изделий, способных работать в экстремальных условиях, необходим поиск новых составов материалов и методов консолидации порошков. С позиций высокой температуры плавления и возможной высокой стойкости к окислению перспективными являются материалы состава $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ и $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$. Добавка карбида кремния SiC может повысить стойкость карбонитрида к окислению за счет образования силикатных пленок.

Важными и актуальными задачами являются как синтез порошков карбонитридов гафния и тантала-гафния (с определенным содержанием составляющих элементов), так и их консолидация в объемные материалы с малой остаточной пористостью.

В диссертации В. С. Суворовой для синтеза соединений используется метод СВС, который позволяет контролировать стехиометрию образующихся соединений и получать требуемые материалы за малые времена. Консолидированные материалы в представленной диссертации получены методом ИПС. Работы, направленные на выявление механизмов спекания порошковых материалов при пропускании электрического тока, активно ведутся в настоящее время. Проводятся исследования эффектов электропластичности, электромиграции, а также перегрева межчастичных контактов при протекании электрического тока через порошковую заготовку. Данные о спекании пропусканием электрического тока материалов с высокими температурами плавления представляют особую ценность с практической точки зрения, так как спекание данных материалов традиционными методами затруднено. Следует отметить, что быстрое спекание материалов, которое достигается в методе ИПС, является перспективным для повышения производительности процесса и сокращения расхода электроэнергии в расчете на спекаемый образец.

Диссертационная работа В. С. Суворовой была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований и Российского научного фонда, а также грантом НИТУ «МИСиС», что свидетельствует о признании необходимости и перспективности данных исследований российским материаловедческим сообществом.

Структура и содержание диссертации

Диссертационная работа В. С. Суворовой состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников из 268 наименований и трех приложений. Диссертация изложена на 149 страницах, содержит 15 таблиц и 114 рисунков.

Во **введении** к диссертации изложена актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе автор приводит аналитический обзор литературы по теме диссертации. Проведенный анализ динамики публикационной активности по тематике «Ультравысокотемпературная керамика» указывает на возросший интерес к данным материалам в последние десять лет. Нестехиометрические карбонитриды гафния и тантала-гафния представляются перспективными материалами для высокотемпературных применений. На основании проведенного анализа литературы автор делает вывод о том, что традиционные методы синтеза карбонитридов не позволяют получать нестехиометрические соединения. Перспективным в этом отношении является метод СВС, при проведении которого возможно контролировать стехиометрию соединений. Анализ литературы показал, что материалы составов Hf-C-N и Ta-Hf-C-N были до настоящего времени мало изучены.

Во второй главе изложена методология и описаны методы исследования. Приведены характеристики исходных материалов и условия механической обработки порошков, описано оборудование для механического активирования и перемешивания, проведения СВС и ИПС, описана методика оценки температуры плавления, приведено описание методов исследования структуры и состава синтезированных порошков и спеченных материалов, а также теплофизических характеристик материалов. Приведено описание экспериментов по окислению спеченных материалов в печи и высокотемпературном газовом потоке.

В третьей главе приведены результаты исследования особенностей горения, а также фазо- и структурообразования в системе Hf-C-N . Описаны результаты исследования структуры и свойств спеченных материалов Hf(C,N) . Установлено, что карбидообразование играет ведущую роль в волне горения механически активированной смеси $\text{Hf} + 0,5\text{C}$ в среде азота. Исследовано влияние давления азота и состава механически активированной смеси $\text{Hf} + \text{C}$ на фазовый состав продуктов синтеза. Предложен механизм фазообразования продукта в ходе горения механически активированной смеси $\text{Hf} + 0,5\text{C}$ в среде азота. Экспериментально произведена оценка температуры плавления $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$: температура плавления данного соединения превышает 3890°C . Методом ИПС получены спеченные материалы Hf(C,N) и Hf(C,N)-SiC с малой остаточной пористостью.

В четвертой главе приведены результаты исследования процесса горения, а также закономерностей фазо- и структурообразования в системе Ta-Hf-C-N . Представлены результаты исследования структуры и свойств спеченного материала $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$. Установлено, что соотношение Ta/Hf влияет на структурообразование в процессе горения частиц Ta-Hf-C в среде азота (давление азота $0,8\text{ МПа}$). При увеличении содержания тантала в реакционной смеси снижается адиабатическая температура горения, и формируется

продукт горения, состоящий из субмикронных зёрен. Методом ИПС из синтезированных порошков также удалось получить спеченные материалы с малой остаточной пористостью.

В пятой главе рассмотрены особенности окисления спеченных материалов $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$, $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$ и $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$. Приведены результаты микроструктурных исследований материалов после испытаний, также схемы процессов окисления, демонстрирующие влияние продуктов окисления на ход процесса. Показано, что введение SiC способствует снижению скорости окисления материала по сравнению с чистым $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$. Из приведенных данных следует, что карбонитрид $\text{Ta}_{0,25}\text{Hf}_{0,75}\text{C}_{0,56}\text{N}_{0,31}$ проявляет низкую скорость окисления при $T = 1200^\circ\text{C}$ ($0,006 \text{ мг}/(\text{см}^2\cdot\text{с})$), что автор работы объясняет образованием плотного слоя продукта окисления, состоящего преимущественно из $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$.

После каждой главы приведены промежуточные выводы. После изложения содержания глав приведены общие выводы по работе.

Приложения к диссертации (А, Б, В) отражают потенциал работы в прикладном аспекте.

Диссертация содержит иллюстрационный материал (схемы установок, схемы процессов, микрофотографии), облегчающий восприятие текста. Микроструктурные данные по спеченным материалам получены на шлифах высокого качества. Для определения распределения элементов в исследуемых зонах образцов автор использует метод элементного картирования.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации и содержит все необходимые разделы.

Научная новизна работы

Новыми являются результаты исследования фазового состава продуктов СВС, осуществляемого в механически активированных смесях $\text{Hf}+\text{C}$ с различным содержанием углерода при варьировании давления азота. Автором предложен механизм фазообразования в системах Hf-C-N и Ta-Hf-C-N , включающий две стадии. На первой стадии в зоне горения образуется нестехиометрический карбид, (часть металла остаётся непрореагировавшей). На второй стадии в зоне догорания формируется фаза карбонитрида в результате азотирования нестехиометрического карбида.

Исследована стойкость керамических материалов $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$, $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$ и $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$ к окислению при 1200°C на воздухе. Определены фазовый состав и микроструктура продуктов окисления, предложены схемы протекающих процессов и механизмы повышения стойкости к окислению.

Практическая значимость результатов

Представленная работа имеет несомненную практическую значимость как с точки зрения разработки методов синтеза порошков, так и с точки зрения получения спеченных керамических материалов с перспективными физико-химическими свойствами.

Автором разработан метод синтеза карбонитридов гафния и тантала/гафния с контролируемым содержанием элементов. Получен патент РФ «Способ получения сверхвысокотемпературного керамического материала на основе карбонитрида гафния».

Разработана технологическая инструкция на процесс изготовления порошка карбонитрида гафния методом СВС.

Индикатором качества полученных материалов с точки зрения их стойкости к окислению являются успешно проведенные испытания в условиях высокотемпературного газового потока при 2100-2300 °С. В ходе испытаний керамические образцы не претерпели разрушения и продемонстрировали низкую скорость окисления.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов определяется использованием современного аналитического оборудования, стандартизованных методик анализа и согласованностью данных, полученных разными методами.

Публикации по теме диссертации и апробация работы

По теме диссертации опубликовано 5 статей в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Статьи опубликованы в престижных международных рецензируемых журналах *Ceramics International* и *Advanced Powder Technology*. Получен патент РФ.

Работа прошла апробацию на международных и Всероссийских конференциях.

Замечания и вопросы по диссертации

1. На стр. 50 диссертации при обсуждении выбора режима работы планетарной шаровой мельницы автор утверждает, что «Согласно работе Рогачёва А. С. [230], наиболее эффективным является режим, при котором $K \leq 1,5$ ». Следовало бы пояснить, какие физико-химические процессы реализуются (возможно, доминируют) в данном режиме механической активации. Варьировалось ли соотношение скоростей вращения барабанов и диска планетарной шаровой мельницы при обработке исследуемых в данной работе порошковых систем?

2. Можно ли сократить время механической активации реакционных смесей металл-углерод в планетарной шаровой мельнице? Как это повлияет на состав и структуру продуктов синтеза, реализуемого в данных смесях?
3. После прочтения диссертации возникает следующий вопрос: как может повлиять размер частиц вводимого карбида кремния SiC на температуру спекания, необходимую для получения материала с малой остаточной пористостью, механические свойства композиционной керамики и ее стойкость к окислению?
4. Следовало бы отредактировать «Основные положения, выносимые на защиту» (положения 1, 2, 4) и кратко сформулировать, в чем состоят найденные закономерности и механизмы с физико-химической точки зрения.
5. В диссертации и автореферате в разделе «Достоверность полученных результатов» автор указывает, что достоверность подтверждается, в том числе, «существенным количеством экспериментальных данных и их публикацией в высокорейтинговых научных журналах». Данная формулировка не представляется удачной.
6. Подпись к рисунку 5.4 и относящийся к нему текст на стр. 110: автор говорит о квадрате удельного веса (или массы), но, по-видимому, речь идет о квадрате изменения удельного веса образца.
7. Ссылки 264 и 265 в «Списке использованных источников» не имеют полных библиографических данных.

Данные замечания не снижают общую высокую оценку работы и имеют рекомендательный характер.

Заключение по диссертации

Диссертационная работа В. С. Суворовой является законченным научным исследованием. Работа выполнена на высоком научном уровне и имеет существенное значение для развития технологий синтеза керамических материалов для высокотемпературных применений.

По актуальности, объему полученных результатов, глубине проработки темы, научной новизне и практической значимости диссертационная работа В. С. Суворовой удовлетворяет требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Считаем, что Суворова Вероника Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя, а также обсуждения результатов работы на расширенном семинаре лаборатории синтеза композиционных материалов ИГиЛ СО РАН (протокол №7 от 22.08.2022).

Анисимов Александр Георгиевич,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
и. о. заведующего лабораторией синтеза композиционных материалов



Дудина Дина Владимировна,
доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник



Штерцер Александр Александрович,
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник



Подписи А. Г. Анисимова, Д. В. Дудиной и А. А. Штерцера
удостоверяю

Ученый секретарь ИГиЛ СО РАН
к. ф.-м. н.

А. К. Хе

Подпись



« 30 »

08

2022 г.

