

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

28 АВГ 2023 № 15320— 16-25-468

На № _____



«УТВЕРЖДАЮ»

Врио директора ИГиЛ СО РАН

д.ф.-м.н.

Е.М. Рудой

август 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о научно-практической ценности диссертации

Седегова Алексея Сергеевичана тему «Разработка высокоэнтропийных керамических материалов на основе тугоплавких карбидов $(TaTiNbZr)C$ и $(TaTiNbZrX)C$ ($X= Hf, W, Mo$) методами СВС и искрового плазменного спекания», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Актуальность темы исследования

Разработка новых составов и методов синтеза керамических материалов чрезвычайно важна для развития научно-технического потенциала РФ. Для решения задач аэрокосмической техники и энергетики необходима конструкционная и функциональная керамика, обладающая свойствами, превосходящими свойства традиционных высокотемпературных материалов. Работы в области керамических материалов, характеризующихся высокой температурой плавления, стойкостью к окислению и прочностью при повышенных температурах, направлены на поиск новых составов и совершенствование методов синтеза. По данным вопросам наблюдается интенсивный поток научных публикаций в мировом материаловедческом сообществе. В последние годы высокоэнтропийные (ВЭ) металлические сплавы привлекают внимание исследователей с точки зрения физико-химических закономерностей формирования многокомпонентных твердых растворов.

Керамические материалы, соответствующие ВЭ составам, изучены в меньшей степени.

Работа Седегова Алексея Сергеевича посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию ВЭ керамических материалов на основе тугоплавких карбидов $(\text{TaTiNbZr})\text{C}$ и $(\text{TaTiNbZrX})\text{C}$ ($\text{X} = \text{Hf}, \text{W}, \text{Mo}$). Для получения ВЭ карбидов использованы методы механической обработки порошков, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и искрового плазменного спекания. Расчетные методы использованы для прогнозирования составов, соответствующих стабильным фазам, а также предсказания свойств ВЭ карбидов. Комплексное решение вопросов фундаментального и прикладного характера в области новых керамических материалов с перспективными для практики свойствами определяет актуальность работы А. С. Седегова.

Диссертационная работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований и Российского научного фонда, а также грантом НИТУ «МИСиС» в целях реализации Программы повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Структура и содержание диссертации

Диссертация изложена на 176 страницах, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 274 источников и трех приложений. Диссертация содержит 16 таблиц и 74 рисунка.

Во введении отражена актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи, представлены научная новизна, практическая значимость, защищаемые положения, апробация работы и публикации по теме диссертации.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы. Автор рассматривает историю возникновения концепции ВЭ материалов, условия их образования, специфические эффекты, характерные для ВЭ материалов (сильно искаженная кристаллическая решетка, эффект коктейля, замедленная диффузия), а также уникальные свойства ВЭ, не наблюдающиеся у традиционных материалов. Отдельный блок обзора посвящен способам получения и свойствам ВЭ керамик. Литературный обзор информативен и логично изложен.

Во второй главе автор описывает исходные материалы, использованное оборудование, технологические методы получения и обработки образцов, а также методы исследования состава, структуры и свойств синтезированных материалов. Приведена методика расчета фактора энтропийной стабилизации и механических свойств ВЭ карбидов.

Расчёты из первых принципов проведены в рамках теории функционала плотности с использованием программного обеспечения VASP.

В третьей главе представлены результаты анализа наиболее перспективных составов ВЭ карбидов на основе четырёх и пяти переходных металлов IV-VI групп на основе расчёта вероятностного фактора энтропийной стабилизации. Экспериментально исследованы особенности структурообразования при механической обработке порошковых смесей металлов и углерода и в ходе СВС. За счет образования расплава титана и циркония при СВС в случае субмикронных реагентов морфология и размер частиц изменяются, что приводит к формированию структур с порами и крупными кавернами (кольцевыми структурами) в продуктах синтеза. Установлено, что горение реакционных смесей $(\text{Ta/Ti/Nb/Zr})/\text{C}$ и $(\text{Ta/Ti/Nb/Zr/X})/\text{C}$ ($\text{X}=\text{Hf}, \text{Mo}, \text{W}$) приводит к формированию однофазного продукта с ГЦК структурой. Переход от взаимодействия с участием жидкой фазы для $(\text{Ta/Ti/Nb/Zr})/\text{C}$ к твердофазному режиму горения для $(\text{Ta/Ti/Nb/Zr/Hf})/\text{C}$ автор связывает с различием в дисперсности реакционной среды.

В четвертой главе диссертации описаны исследования процессов формирования консолидированной ВЭ керамики. Показано, что ВЭ карбиды можно получить двумя путями: 1) механохимическим синтезом с последующим искровым плазменным спеканием и 2) механической обработкой, СВС и искровым плазменным спеканием СВС-продукта. Второй вариант позволяет избежать загрязнения керамического материала железом в ходе длительной механической обработки его в мельнице. Искровое плазменное спекание СВС-продуктов составов $(\text{TaTiNbZr})\text{C}$ и $(\text{TaTiNbZrX})\text{C}$ ($\text{X}=\text{Hf}, \text{Mo}, \text{W}$) позволило получить керамику с относительной плотностью более 95% и размером зерна 2-5 мкм.

В пятой главе представлены результаты исследования свойств ВЭ карбидов. Проведено сравнение экспериментальных и рассчитанных значений параметра решетки и механических свойств карбидов. Показано, что использованные методы моделирования могут быть применены для первичной оценки механических характеристик ВЭ керамики. Выявлены закономерности окисления ВЭ карбидов в статических условиях при 1200 °С. Наиболее перспективным составом с позиций жаростойкости является состав $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$. Представлены результаты исследований теплофизических свойств данной керамики в диапазоне температур 2500-5500 К. Результаты исследования стойкости $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ к облучению ионами низких энергий позволили рекомендовать данный материал как компонент для изготовления тепловыделяющих элементов, испытывающих радиационное воздействие.

Имеется 3 приложения к диссертации:

А. Акт испытаний керамики (TaTiNbZrHf) C на радиационную стойкость, на основании которых керамика была рекомендована для применения в качестве компонента при изготовлении тепловыделяющих элементов.

Б. Титульный лист патента на изобретение РФ №2692352 «Установка для измерения характеристик процесса СВС неорганических соединений в автоволновом режиме».

В. Титульный лист технологической инструкции на процесс изготовления порошка карбида (TaTiNbZrHf) C методом СВС.

В целом, диссертация производит хорошее впечатление. Автором выполнен большой объем работы, при этом теоретические исследования дополняют экспериментально полученные данные. Детально исследованы микроструктурные особенности материалов, как в состоянии порошковых продуктов, так и в состоянии спеченной керамики (до и после испытаний в окислительных условиях). Несомненным достоинством работы является не только разработка способов получения ВЭ карбидов, но и прогнозирование/тестирование их свойств.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации, автореферат имеет все необходимые разделы.

Научная новизна работы

С использованием расчетов ab-initio предложены составы ВЭ карбидов $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$, $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$, $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{C}$ и $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2})\text{C}$, обладающих высоким значением фактора энтропийной стабилизации. Для составов (Ta/Ti/Nb/Zr)/C и (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C установлено влияние введение гафния на процессы измельчения (структурирование) и влияние дисперсности реакционной среды на структурообразование при горении. Установлено, что легирование карбида (TaTiNbZr)C введением в решетку Hf, Mo и W повышает стойкость материала к высокотемпературному окислению. Жаростойкость (TaTiNbZrHf)C достигается за счет образования в интервале 800-1200 °C беспористых пленок, состоящих из TiNb_2O_7 и $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$. Впервые определены теплофизические свойства ВЭ карбида (TaTiNbZrHf)C: теплота плавления, температуры солидуса и ликвидуса, а также зависимость энтальпии и теплоемкости в диапазоне температур 2500-5500 К. Установлено, что карбид (TaTiNbZrHf)C характеризуется высокой стойкостью к радиационному облучению по сравнению с монокарбидом ZrC.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Теоретически определены значения твердости, механической прочности и модулей упругости ВЭ керамик. Расчётные значения, полученные в рамках теории функционала плотности, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Разработаны режимы получения порошков ВЭ карбидов, зарегистрирован ноу-хау «Способ получения высокоэнтропийных карбидов на основе тугоплавких металлов Hf, Ta, Ti, Nb, Zr, Mo и W». Полученная в работе керамика (TaTiNbZrHf)C может быть рекомендована для изготовления тепловыделяющих элементов.

Результаты работы А. С. Седегова могут быть использованы при проведении исследовательских и опытно-конструкторских работ в области синтеза и разработки керамических и композиционных материалов в ФГБУН Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, ФГБОУ ВО Новосибирском государственном техническом университете, ФГБУН Институте теплофизики СО РАН им. С.С. Кутателадзе, Новосибирск, ФГБУН Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, ФГБУН Институте физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, ФГАОУ ВО Национальном исследовательском Томском политехническом университете, Научно-исследовательском отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, ФГБОУ ВО Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова, Барнаул, Физико-техническом Институте Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН, Ижевск, ФГБУН Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, ФГБУН Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, ФГАОУ ВО Южно-Уральском государственном университете (национальном исследовательском университете), Челябинск, АО «НЭВЗ-Керамикс», Новосибирск, а также Государственном научном учреждении «Институт порошковой металлургии им. О.В. Романа», Минск, Беларусь.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов определяется использованием современного аналитического оборудования и стандартизованных методик анализа и обработки данных, а также согласованностью данных, полученных теоретическими и экспериментальными методами.

Публикации по теме диссертации и апробация работы

По теме диссертации опубликовано 11 статей в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, и журналах, входящих в список ВАК РФ.

Автор имеет статьи в престижных международных журналах (Ceramics International, Journal of Alloys and Compounds, Metals, Scientific Reports, Computational Materials Science).

По тематике работы получен патент РФ, зарегистрировано ноу-хау, а также разработана технологическая инструкция на процесс изготовления порошка (TaTiNbZrHf)C методом СВС.

Работа прошла апробацию на международных и Всероссийских конференциях.

Замечания и вопросы по диссертации и автореферату

1. Для получения порошковых продуктов автор использует две частоты вращения барабанов планетарной шаровой мельницы Активатор-2S: 347 и 694 об/мин. Данные величины соответствуют частоте вращения барабана вокруг собственной оси? Какова частота вращения диска мельницы? Насколько важна такая точность задания частоты вращения барабанов (до единиц оборотов в минуту) для процессов структурообразования в исследованных в работе системах? В разделах диссертации 3.2 и 3.3 следовало бы объяснить выбор частоты вращения барабанов или дать ссылки на ранее проведенные работы.
2. В третьей главе диссертации и автореферате сообщается, что реакционная смесь (Ta/Ti/Nb/Zr)/C имеет субмикронное распределение компонентов после механической обработки, в то время как добавление гафния приводит к дальнейшему уменьшению размера структурных элементов системы. Автор указывает на возможность влияния физических и химических свойств гафния и морфологии его частиц. В то же время, интересно было бы выявить и более детально обсудить механизм данного эффекта. Могут ли процессы частичного *insitu* карбидообразования давать эффект измельчения структуры смеси? Проводились ли исследования с порошками гафния, различающимися морфологией частиц или содержанием примесей? На наш взгляд, было интересно установить, как влияют инертные добавки нанодисперсной керамики на процесс измельчения и фазообразования смесей металлов и смесей с углеродом.

3. В главе 4 диссертации и в автореферате указывается на образование железосодержащих фаз в спеченных материалах. Возникает вопрос, есть ли свидетельства образования отдельных зерен или железо распределено по границам зерен ВЭ керамики.
4. Автору следовало бы более тщательно сформулировать защищаемые положения и представить их в форме утверждений, описывающих найденные закономерности и выявленные механизмы фазо- и структурообразования при синтезе ВЭ.
5. Приложения к диссертации следовало бы внести в «Содержание» и указать соответствующие им номера страниц.
6. В автореферате имеются несогласованные (неудачные) выражения, например «Важной значение в современном материаловедении является возможность ...» (с.15), «...формировании плотных оксидных пленок, через которые взаимодействие кислорода идет путем твердофазной диффузии» (с. 17).
7. Во введении к диссертации и в автореферате в списке публикаций по теме диссертации некоторые ссылки не содержат информации о годе выхода статьи.

Данные замечания не влияют на общую положительную оценку работы и имеют рекомендательный характер.

Заключение по диссертации

Диссертационная работа А. С. Седегова является законченным научным исследованием. Работа выполнена на высоком научном уровне и имеет существенное значение для развития и совершенствования технологий получения керамических материалов для применения в экстремальных условиях.

По актуальности, объему полученных результатов, глубине проработки темы, научной новизне и практической значимости диссертационная работа А. С. Седегова 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 Седегов Алексей Сергеевич 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 №5 от 25.08.2023).

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



2023 г.