

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТНОЙ КОМИССИИ

по защите диссертации Суворовой Вероники Сергеевны «Получение тугоплавких керамик на основе карбонитрида гафния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», представленной на соискание ученой степени по специальности 2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы» и состоявшейся в НИТУ «МИСиС» 26 октября 2022 года.

Диссертация Суворовой Вероники Сергеевны принята к защите Диссертационным советом НИТУ «МИСиС» 27 июня 2022 года, протокол №3.

Диссертация выполнена на кафедре порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Научный руководитель – кандидат технических наук, Непалушев Андрей Александрович, старший научный сотрудник НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ «МИСиС».

Экспертная комиссия утверждена Диссертационным советом НИТУ «МИСиС» (протокол № 3 от 27.06.2022) в составе:

1. Левашов Евгений Александрович, доктор технических наук, заведующий кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий, директор НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН НИТУ «МИСиС» - председатель комиссии;
2. Петржик Михаил Иванович, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС»;
3. Штанский Дмитрий Владимирович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН, заведующий НИЛ «Неорганические наноматериалы», профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС»;
4. Ножкина Алла Викторовна, доктор технических наук, научный руководитель лаборатории №1 «Исследование алмазов, синтеза сверхтвердых материалов и оценки соответствия изделий из них» АО ВНИИАЛМАЗ, г. Москва;
5. Шляпин Сергей Дмитриевич, доктор технических наук, профессор кафедры «Материаловедение и технология обработки материалов», «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва.

В качестве ведущей организации утверждено Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук

Экспертная комиссия отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана научная концепция получения нестехиометрических тугоплавких карбонитридов $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$, $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$, а также композита $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$ посредством механического активирования (МА) порошковых смесей в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в среде азота и последующего искрового плазменного спекания (ИПС), позволившая установить принципиально новые закономерности фазо- и структурообразования в системах Hf-C-N и Ta-Hf-C-N

доказана перспективность использования комбинации методов механического активирования, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и искрового плазменного спекания для получения компактных заготовок из тугоплавких карбонитридных керамик $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$, $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$ и $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$ с высокими физико-механическими и теплофизическими свойствами, а также высокой окислительной стойкостью в широком диапазоне температур.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны положения о ведущей роли карбидообразования при фильтрационном горении в среде азота механоактивированных реакционных смесей $\text{Hf} + 0,5\text{C}$ и $x\text{Ta} + (1-x)\text{Hf} + 0,5\text{C}$, на основании чего предложен двухстадийный механизм фазообразования в волне горения систем Hf-C-N и Ta-Hf-C-N , заключающиеся в том, что на первой стадии в зоне горения образуется нестехиометрический карбид, при этом некоторое количество металла (Hf или Ta) остаётся непрореагировавшим, на второй стадии в зоне догорания формируется однофазный карбонитрид $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$ или $\text{Ta}_{0,25}\text{Hf}_{0,75}\text{C}_{0,56}\text{N}_{0,31}$ в результате азотирования нестехиометрического карбида.

выявлены особенности фазо- и структурообразования в системе Hf-C-N в процессе фильтрационного горения МА-смеси $\text{Hf} + x\text{C}$ ($x = 0,5$) в зависимости от содержания азота в реакционной зоне: при недостатке азота (давление N_2 0,05 - 0,6 МПа) в волне горения преобладающим является процесс карбидообразования - трёхфазного продукта, состоящего из $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,2}$, HfN и $\text{HfN}_{0,4}$, при давлении азота 0,8 МПа формируется однофазный твердый раствор $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$.

изучено влияние давления азота и состава реакционной смеси $\text{Hf} + x\text{C}$ (при $x = 0,5$; 0,67 и 0,8) на фазовый состав продуктов синтеза. Показано, что в процессе горения смеси $\text{Hf} + x\text{C}$ ($x = 0,5$) недостаток азота в зоне реакции при давлениях от 0,05 до 0,6 МПа приводит к образованию трёхфазного продукта, состоящего из $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,2}$, HfN и $\text{HfN}_{0,4}$. В процессе фильтрационного горения МА-смеси $\text{Hf} + 0,5\text{C}$ при давлении азота 0,8 МПа

формируется однофазный твердый раствор $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$. При $x = 0,67, 0,8$ недостаток вакансий в решётках $\text{HfC}_{0,67}$ и $\text{HfC}_{0,8}$ приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ и $\text{HfN}_{0,4}$.

выявлена зависимость размера зерна карбонитрида $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$ после искрового плазменного спекания от соотношения в них тантала к гафнию: с увеличением доли гафния размер зерна уменьшается от 10 - 15 мкм (для 80Ta20Hf) до 6 - 10 мкм (для 50Ta50Hf) и до 3 - 5 мкм (при более 50Hf), что обусловлено большей скоростью рекристаллизации зерен с повышенным содержанием тантала.

изложены доказательства того, что достижение высокой стойкости к окислению композита $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$ с высоким содержанием гафния обусловлена формированием плотноупакованной сверхструктуры оксида $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$, имеющей пониженную скорость диффузии кислорода.

изучены причинно-следственные связи между соотношением Ta/Hf в МА-смеси и структурой и фазовым составом продуктов СВС в системе Ta-Hf-C-N, проявляющиеся в том, что повышение доли тантала приводит к снижению адиабатической температуры горения, что способствует образованию двухфазного продукта, состоящего из субмикронных зерен.

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

- разработан способ получения тугоплавкого керамического материала на основе карбонитрида гафния, включающий механическое активирование реакционной смеси в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице, СВС и последующее искровое плазменное спекание (патент РФ № 2729277 от 05.08.2020, Бюл. № 22 – 8 с.);

- найдены оптимальные условия синтеза и консолидации, позволяющие получать однофазные керамические материалы $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$, $(\text{Ta},\text{Hf})\text{C},\text{N}$, $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$ с высокими механическими и теплофизическими свойствами, предназначенные для эффективной защиты узлов и конструкций от высокоэффективных тепловых нагрузок. Разработана технологическая инструкция ТИ 10-253351-2022 на процесс изготовления порошка карбонитрида гафния комбинацией методов механического активирования, СВС и ИПС;
- получены экспериментальные образцы $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$, $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$ и $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$, которые успешно прошли стендовые испытания в Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН (Республика Беларусь) в условиях высокотемпературного газового потока мощностью $2,8 \text{ МВт/м}^2$ при температурах от 2100 до 2300 °С с линейной и массовой скоростью окисления не более 0,0011 мм/с и 0,03 мг/(см²·с), соответственно.

Оценка достоверности результатов исследования выявила следующее:

Для экспериментальных исследований использовано современное аналитическое оборудование. Оценка полученных результатов произведена с использованием статистической обработки экспериментальных данных. Идея работы базируется на анализе мирового опыта в области теории и практике получения тугоплавких керамических материалов и композитов на их основе методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и искрового плазменного спекания.

Личный вклад соискателя состоит в анализе научно-технической информации по теме исследования, в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов. Обсуждение и интерпретация полученных результатов, формулировка основных положений, научной новизны, практической значимости и выводов диссертационной работы производилась совместно с научным руководителем и соавторами научных публикаций.

Соискатель представил 5 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 5 тезисов докладов в сборниках трудов международных научных конференций и 1 патент Российской Федерации.

Пункт 2.6 Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ «МИСиС» соискателем ученой степени не нарушен.

Диссертация Суворовой Вероники Сергеевны соответствует критериям п.2 Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ «МИСиС», так как в ней разработаны новые научно-обоснованные технические и технологические решения задачи получения тугоплавких карбонитридных керамик в системах Hf-C-N и Ta-Hf-C-N путем сочетания методов механического активирования, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и искрового плазменного спекания, имеющие существенное значение при разработке новых материалов, предназначенных для защиты узлов и конструкций от воздействия высоких температур.

Экспертная комиссия приняла решение о возможности присуждения Суворовой Веронике Сергеевне ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Результаты голосования: при проведении тайного голосования экспертная комиссия в количестве 5 человек, участвовавших в заседании, из 5 человек, входящих в состав комиссии, проголосовала: за 5, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель Экспертной комиссии



Е.А. Левашов

26.10.2022