

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
(ФИЦ ХФ РАН)

119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4
Телефон: (499)137-29-51; Факс: (495) 651-21-91
E-mail: icp@chph.ras.ru

23.05.2022 № 68-03/631

На № _____

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФИЦ ХФ РАН,
д.х.н., профессор

В.А. Надточенко

«23» мая 2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им.
Н.Н.Семенова РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ФИЦ ХФ РАН) на
диссертационную работу Болоцкой Анастасии Вадимовны на тему
«СВС-экструзия керамических материалов на основе боридов титана с
использованием модифицирующих наноразмерных частиц нитридов
алюминия и кремния», представленную на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности «1.3.17 - Химическая
физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Диссертационная работа Болоцкой А.В. посвящена синтезу керамики
на основе боридов титана, с применением наноразмерных частиц нитридов
алюминия и кремния, методом СВС-экструзии. Полученные в ходе работы
результаты представляют большой интерес, и имеют, как фундаментальное
значение для понимания механизма структуре- и фазообразования
материалов на основе боридов титана с использованием наноразмерных
частиц нитридов в условиях проведения СВС-экструзии, так и прикладное

значение, использование полученных материалов в качестве электродов для нанесения защитных покрытий.

Актуальность работы

Металлокерамические и керамические материалы на основе боридов титана с металлической матрицей являются конструкционными и функциональными материалами, обладающими высокими механическими свойствами и химической стабильностью. Применение таких материалов широко распространено в самолето- и ракетостроении, автомобильной промышленности, а также используются в качестве жаропрочных и износостойких покрытий.

Получение электродных материалов энергоэффективным методом СВС-экструзии, сочетающим в себе горение в режиме СВС со сдвиговым деформированием, для придания синтезированным продуктам горения определенной формы и размера за одну технологическую стадию, позволяет снять ряд технологических сложностей, связанных с получением таких материалов.

Повышение физико-механических характеристик материалов и изделий является актуальной задачей материаловедения. В работе продемонстрировано модифицирование электродных материалов на основе боридов титана, путем введения наноразмерных частиц нитридов, приведшее к повышению физико-механических свойств получаемых материалов.

В связи с вышеизложенным, актуальность диссертационной работы Болоцкой Анастасии Вадимовны, посвященной получению методом СВС-экструзии керамических материалов на основе боридов титана с использованием модифицирующих наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния, не вызывает сомнения

Актуальность работы подтверждается выполнением проектов:

1. Программа «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.) (2018-2020 гг.), номер договора 13212ГУ/2018 от 05.06.2018.

2. Грант РФФИ № 17-38-50135_мол_нр «Изучение закономерностей фазо- и структурообразования модифицированных наночастицами керамических материалов на основе карбидов и боридов титана, полученных в условиях СВС-экструзии», 2018 г.

3. Грант РФФИ № 16-08-00826_а «Исследование ex-situ жидкофазного процесса получения нанокompозитов алюминий - нитрид алюминия», 2016-2018 г.

Структура и объем работы

Работа содержит введение, 5 глав, выводы, список литературы и приложения. Общий объем работы составляет 150 страниц, включая 75 рисунков, 16 таблиц и библиографию из 140 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведен анализ литературы, соответствующий тематике диссертационной работы. Литературный обзор включает в себя описание различных видов модифицирования материалов. Представлены современные методики управления физико-механическими характеристиками материалов, осуществляющиеся за счет введения наноразмерных частиц в объем материалов и (или) за счет модифицирования поверхности материалов путем нанесения защитных покрытий.

Во **второй главе** приведены объекты исследования и их характеристики, описано оборудование, используемое в работе и методики проведения экспериментов, приведены методики исследования получаемых образцов.

Третья глава посвящена изучению процессов фазообразования материалов на основе боридов титана в режиме СВС методом времяразрешающей рентгеновской дифракции TRXRD (Time Resolved X-Ray

Diffraction). Исследованы в режиме СВС закономерности фазообразования и структурообразования систем $Ti - B - Fe$, $(Ti - B - Fe) + 5 \text{ масс.}\% AlN$, $Ti - B$, $(Ti - B) + 5 \text{ масс.}\% Si_3N_4$.

Четвертая глава посвящена изучению влияния добавления в исходную шихту наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния на структуру, фазовый состав и физико - механические свойства керамических материалов, полученных методом СВС-экструзии. Показано, что введение в исходную шихту наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния при СВС-экструзии приводит к существенному измельчению структурных составляющих в экструдированных материалах, повышению их микротвердости и твердости в сравнении с материалами, полученными без введения наночастиц.

Пятая глава посвящена изучению закономерности формирования легированного слоя методом электроискрового легирования (ЭИЛ) на металлических подложках из стали Р6М5 при нанесении покрытий керамическими СВС-электродными материалами, модифицированными наноразмерными частицами нитрида алюминия, в зависимости от энергетических параметров ЭИЛ. Представлены результаты физико-механических и трибологических характеристик полученных материалов с покрытием. Показано, что модифицированные СВС-электродные материалы обладают повышенной износостойкостью относительно материалов с покрытием, полученным без использования модификаторов.

Научная новизна диссертационной работы.

Впервые изучено влияние введения в исходную шихту наноразмерных частиц нитридов (Si_3N_4 , AlN), полученных по азидной технологии СВС, на характеристики горения систем: $Ti - B - Fe$, $Ti - B$. Экспериментально установлено, что добавление в исходную шихту наноразмерных частиц нитрида кремния до 5 масс.% приводит к повышению температуры горения, при этом скорость горения существенно не меняется. Установлено, что

увеличение содержания наноразмерных частиц нитрида алюминия, в исходной шихте, приводит к существенному снижению характеристик горения.

Впервые исследованы закономерности процессов фазообразования систем $Ti - B - Fe$, $(Ti - B - Fe) + 5 \text{ масс.}\% AlN$, $Ti - B$, $(Ti - B) + 5 \text{ масс.}\% Si_3N_4$ в режиме СВС в среде гелия. Установлена стадийность процессов фазо- и структурообразования в волне горения в режиме СВС. Показано, что добавление 5 масс.% Si_3N_4 в систему $Ti - B$ приводит к изменению концентрационного соотношения в расплаве $Ti - B$, формирующегося в волне горения. Предполагается, что выделяющаяся в расплаве в виде дисперсных включений фаза TiN , становится центром кристаллизации TiB , который наследует ее кубическую структуру. Добавление 5 масс.% AlN в систему $(Ti - B - Fe)$ приводит к формированию интерметаллидной матрицы $FeTi - Fe_3Ti_3O_x - (Fe_{0,75}Al_{0,25})_2Ti$.

Впервые изучены особенности структурообразования материалов в условиях СВС-экструзии при введении в исходную смесь наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния, полученных по азидной технологии СВС. Установлено, что использование наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния приводит к существенному измельчению структурных составляющих в экструдированных материалах и повышению их механических характеристик.

Впервые изучены закономерности формирования легированного слоя в процессе ЭИЛ СВС-электродными материалами, полученными при использовании наноразмерных частиц нитрида алюминия. Установлены различия механических и трибологических свойств покрытий, полученных СВС-электродами с использованием наноразмерных частиц нитрида алюминия и без них.

Практическая значимость результатов состоит в следующем:

1. Разработан новый способ изготовления материалов на основе Ti–B–Fe, модифицированных наноразмерными частицами AlN (патент на изобретение РФ № 2737185 от 20.02.2020).

2. Установлены концентрационные пределы содержания наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния в материалах на основе систем Ti–B и Ti–B–Fe при горении в режиме СВС.

3. Определены оптимальные технологические и конструктивные параметры СВС-экструзии, для получения длиномерных керамических материалов на основе боридов титана диаметром 3-5 мм длиной до 270 мм, при использовании наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния.

4. Впервые показана возможность применения разработанных СВС-материалов в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования на металлические поверхности, оптимизированы технологические режимы метода ЭИЛ.

Основные результаты диссертации опубликованы в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ. По результатам исследования получен один патент РФ.

Достоверность результатов диссертационной работы обусловлена наличием значительного количества экспериментальных данных, использованием современных, взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик при исследовании микроструктуры и свойств полученных материалов и готовых изделий на их основе.

По диссертационной работе Болоцкой А.В. имеются следующие замечания:

1. В диссертационной работе приведены измерения физико-механических свойств полученных материалов, при этом практически все результаты приведены без относительной погрешности.

2. Работа посвящена модифицированию материалов путем введения в шихту нанопорошков нитридов, при этом не приведено сравнение

полученных физико-механических характеристик с материалами, полученными с использованием микропорошков нитридов.

3. В главе 4 представлены результаты измерения характеристик горения, установлены концентрационные пределы содержания наноразмерных частиц нитридов, при этом не понятно, в каком режиме проходит фронт горения.

4. Для оценки твердости полученных материалов использовались две шкалы измерения по Виккерсу и Роквеллу. В чем принципиальный смысл измерения твердости по Виккерсу?

Отметим, что сделанные замечания не снижают научную и практическую значимость полученных результатов, а являются рекомендательными или уточняющими.

Представленная к защите диссертация Болоцкой Анастасии Вадимовны «СВС-экструзия керамических материалов на основе боридов титана с использованием модифицирующих наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния» имеет высокую научную и практическую ценность. Автореферат и публикации в научных изданиях подробно отражают содержание диссертационной работы. Выводы диссертации являются полными, логичными и обоснованными.

Диссертация Болоцкой А.В. представляет научно-квалификационную работу, которая удовлетворяет Положению о присуждении ученых степеней, утвержденному постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (п. 9).

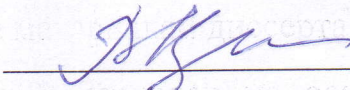
Полученные результаты расширяют представления о закономерностях структуро- и фазообразования, а также формования материалов на основе боридов титана с применением наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния.

Автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Доклад Болоцкой А.В. по материалам диссертационной работы на тему «СВС-экструзия керамических материалов на основе боридов титана с использованием модифицирующих наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния» заслушан на научном семинаре отдела горения и взрыва Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, отзыв одобрен 19.05.2022 г., протокол № 1.

Гл.н.сотр. ФИЦ ХФ РАН

д.физ.-мат.н.

 Крупкин В.Г.

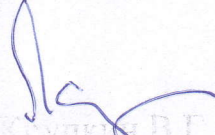
23 мая 2022 г.

Подпись Крупкина Владимира Герцовича заверяю

ФИО полностью

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН
Парича





Исп. Крупкин Владимир Герцович, +7 (495) 939-7295, krupkin49@mail.ru, 23.05.2022 г.