

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Семенчука Ильи Евгеньевича  
**«Самораспространяющийся высокотемпературный синтез  
ультратугоплавких карбидных керамик на основе систем  
Ta–Hf–C и Ti–Zr–C»,**  
на соискание ученой степени кандидата технических наук по  
специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика  
экстремальных состояний вещества

### **Актуальность избранной темы и выполненной работы**

Интенсивное развитие современных промышленных отраслей обуславливает разработку новых ультратугоплавких материалов, ключевые физико-механические свойства которых – высокая температура плавления (до 3800–4000 °C), твердость, износостойкость, жаропрочность, жаростойкость и плотность — должны сохраняться даже в условиях экстремальных термических и механических воздействий. Карбиды переходных металлов IV–V групп (Ti, Zr, Hf, Ta) отвечают этим требованиям благодаря прочным ковалентно-ионным связям и устойчивой гранцентрированной кубической структуре типа NaCl, что обеспечивает их исключительную стабильность при высоких температурах. В этой связи особый интерес представляют не только однофазные карбиды (TiC, ZrC, TaC, HfC), но и их твердые растворы — в частности, системы Ti–Zr–C и Ta–Hf–C, для которых теоретически и экспериментально подтверждено улучшение комплекса механических свойств по сравнению с исходными компонентами. Однако традиционные методы синтеза таких керамик, зачастую являются энергоемкими, длительными и не обеспечивают достаточной плотности и однородности структуры. В связи с этим разработка энергоэффективных и производительных технологий получения плотных ультратугоплавких карбидных керамик с контролируемой субмикронной структурой является актуальной научно-технической задачей. В контексте применения прогрессивного метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и его модификаций – таких как СВС-компактирование и электротепловой взрыв под давлением выглядит закономерным. Эти подходы позволяют совмещать синтез и уплотнение материала в едином технологическом цикле, обеспечивая высокую плотность, субмикронную структуру и улучшенные физико-механические свойства конечного продукта.

Работа Семенчука И.Е. посвящена синтезу ультратугоплавкой карбидной керамики с субмикронной структурой на основе систем Ti–Zr–C и Ta–Hf–C с использованием комбинированного подхода, включающего механическую активацию реакционной смеси, СВС-компактирование, электротепловой взрыв под давлением и баротермическое уплотнение. Полученные материалы представляют значительный интерес для создания теплонагруженных элементов конструкций в аэрокосмической и ядерной

технике, а также для применения в условиях экстремальных эксплуатационных нагрузок.

Таким образом, актуальность темы диссертационного исследования Семенчука И.Е., а также цели и задачи, поставленные в работе, не вызывают сомнений.

### **Содержание диссертационной работы**

Структура диссертационной работы соответствует современным требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация состоит из пяти глав, введения, заключения, списка литературы и приложений.

**Во введении** диссертационной работы обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлены научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы защищаемые положения.

**Глава 1** содержит аналитический обзор публикаций, соответствующих теме диссертации. Дана характеристика ультратугоплавких карбидных керамик, их свойства и применения. Особое внимание уделено твердым растворам на основе систем TiC-ZrC и TaC-HfC. Приведен сравнительный анализ основных методов получения ультратугоплавких карбидных керамик. Рассмотрены современные СВС процессы и их классификация. Представлено содержание работ, посвященных синтезу ультратугоплавких керамик методом СВС, в которых показано, что керамики, полученные данным способом, обладают улучшенными характеристиками в сравнении с керамиками, полученными методами горячего прессования и искрового плазменного спекания. Отмечено, что в литературе отсутствуют работы по получению методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением ультратугоплавких карбидных керамик на основе систем TiC-ZrC и TaC-HfC, а также системные исследования процессов структуро- и фазообразования этих керамик в процессе синтеза.

На основании изученной литературы сформулированы выводы, из которых вытекают цели и задачи диссертационной работы.

**Глава 2** представляет собой методическую часть работы, в которой описаны характеристики исходных компонентов для синтеза материалов, термодинамический метод анализа адиабатической температуры и равновесного состава продуктов химических реакций, экспериментальные методики и установки исследования характеристик процессов СВС-компактирования и ЭТВ под давлением, методы анализа свойств синтезированных продуктов. Подробно описана методика приготовления реакционных смесей путем механической активации (МА) в планетарной мельнице АГО-2. Среди методов аттестации полученных материалов стоит отметить такие современные методы как сканирующая электронная микроскопия, методы рентгеновской дифрактометрии с обработкой результатов по методу Ритвельда. Описанные методики позволяют детально

и достоверно изучить процесс горения реакционных составов для получения ультратугоплавких карбидных керамик, так же структуру и свойства синтезированных продуктов.

**В главе 3** представлены результаты исследований экзотермического синтеза ультратугоплавкой карбидной керамики на основе системы Ta–Hf–C методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением. Исследовано влияние предварительной МА на характеристики реакционной смеси. Показано, что МА исходной металлической смеси в гексане в течение 40–60 минут приводит к аморфизации металлических частиц Ta и Hf и зарождению кристаллитов карбидной фазы с кубической структурой. Образование карбида обусловлено взаимодействием металлов с углеродом, выделяющимся при термическом разложении гексана в процессе активации. Изучено влияние длительности механической активации от 5 до 60 минут на температуру электротеплового взрыва смеси (4Ta+Hf+5C). Показано, что увеличение длительности механической активации реакционной смеси (4Ta+Hf+5C) приводит к уменьшению температуры электротеплового взрыва от 3300 до 2000 К. Рассмотрены особенности ЭТВ реакционной порошковой смеси (Ta+Hf+C). При проведении синтеза в режиме ЭТВ под давлением 100 МПа получен плотный керамический материал состава Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> с субмикронной структурой, относительной плотностью 90 % и микротвердостью 14,5 ГПа.

Дополнительно исследовано поведение полученного порошка Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> при обработке в потоке высокотемпературной аргоновой плазмы. Установлено, что для формирования сферических частиц оптимальна исходная дисперсность порошка в диапазоне 20–50 мкм. При термической обработке наблюдается разложение исходной фазы Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> с образованием новой карбидной фазы состава Ta<sub>0.93</sub>Hf<sub>0.07</sub>C, что подтверждено данными рентгенофазового анализа.

**В главе 4** рассматривается синтез карбидной керамики на основе системы Ti–Zr–C методом ЭТВ под давлением. Показано, что фазообразование в данной системе существенно зависит от продолжительности механической активации реакционной смеси (Ti+Zr+C). При использовании смеси состава (0,55Ti+0,45Zr+C), активированной в течение 20 минут, в конечном продукте обнаружено три фазы; при активации в течение 40 минут — формируется однофазная керамика Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>C; при увеличении времени активации до 90 минут вновь наблюдается появление трехфазного состава. В последнем случае получена керамика с размером зерен 0,1–0,2 мкм, остаточной пористостью менее 10 % и микротвердостью 18,5 ГПа. Представлен подробный анализ влияния длительности МА на эволюцию фазового состава и физико-механические характеристики синтезированной керамики.

**Глава 5** посвящена синтезу карбидной керамики состава Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>C с субмикронной структурой методом СВС с последующим баротермическим уплотнением в газостате. Впервые комбинированным методом получена

керамика с остаточной пористостью менее 1 %, микротвердостью 20,9 ГПа и высокой трещиностойкостью 12,53 МПа·м<sup>1/2</sup>. В ходе исследования процесса уплотнения при температуре 1600 °С в течение 150 минут выявлен спинодальный распад высокотемпературной фазы Ti<sub>0.51</sub>Zr<sub>0.49</sub>C на две вторичные фазы — Ti<sub>0.92</sub>Zr<sub>0.08</sub>C и Zr<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.15</sub>C. Данный процесс сопровождается формированием субмикронной структуры и является ключевым фактором, обуславливающим высокие механические свойства материала. Наблюдаемое фазовое расслоение подтверждает наличие области термодинамической неустойчивости в системе TiC–ZrC при высоких температурах и согласуется с теоретическими представлениями о спинодальном разложении в данном температурно-временном интервале.

### **Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы**

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне, обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов подтверждается большим объемом полученных экспериментальных данных, применением современного аналитического оборудования для исследования параметров процесса синтеза, микроструктурного анализа, а также сопоставлением результатов с существующими литературными данными. Предложенные экспериментальные методики и проведенные исследования в полной мере подтверждают обоснованность выводов по данной работе.

Основные результаты диссертационной работы в достаточной степени апробированы, неоднократно докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях. По результатам диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ, из них 7 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, получен один патент РФ на изобретение.

### **Научная новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации**

Научная новизна результатов заключается в проведенном впервые детальном исследовании влияния длительности процесса механической активации на характеристики реакционных смесей (0,55Ti+0,45Zr+C) и (4Ta+Hf+5C), формировании фазового состава, микроструктуры и физико-механических свойств ультратугоплавких карбидных керамик на основе систем TiC-ZrC и TaC-HfC. Впервые проведено комплексное исследование влияния баротермического уплотнения в газостате на микроструктуру и физико-механические свойства ультратугоплавкой карбидной керамики состава Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>C, синтезированной методом СВС-компактирования. Установлено, что применение баротермического уплотнения обеспечивает достижение относительной плотности материала 99%, микротвердости по

Виккерсу 20,9 ГПа и коэффициента трещиностойкости  $12,53 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , что свидетельствует о значительном улучшении его механических характеристик по сравнению с исходным СВС-продуктом. Впервые исследовано влияние высокотемпературной аргоновой плазмы на характеристики порошка карбидной керамики  $\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ . Установлено, что в результате плазменной обработки происходит изменение морфологии частиц и формирование новой фазы  $\text{Ta}_{0,93}\text{Hf}_{0,07}\text{C}$ .

### **Научная и практическая значимость**

Полученные результаты расширяют представления о природе процессов, происходящих в процессе МА реакционных смесей  $(0,55\text{Ti}+0,45\text{Zr}+\text{C})$  и  $(4\text{Ta}+\text{Hf}+5\text{C})$ . Разработан способ синтеза ультратугоплавких карбидных керамик  $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$  с субмикронной структурой и остаточной пористостью менее 1%. Способ включает СВС-компактирование ультратугоплавких карбидных керамик  $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$  и баротермическое уплотнение в газостате. Полученные результаты подтверждены патентом РФ на изобретение. Впервые методом электротеплового взрыва под давлением синтезирована ультратугоплавкая карбидная керамика  $\text{Ta}_4\text{HfC}_5$  с субмикронной структурой и микротвердостью 14.5 ГПа. Показана принципиальная возможность получения частиц  $\text{Ta}_{0,97}\text{Hf}_{0,03}\text{C}$  сферической формы в условиях плазменной сфероидизации при температуре 10000 °С.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о существенном научном вкладе данного диссертационного исследования в развитие области применения процессов горения для получения ультратугоплавких карбидных керамик и исследования свойств этих материалов.

### **Замечания по тексту диссертационной работы**

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований, к диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. Трудно согласиться с утверждением автора диссертации на странице 15 главы 1 (литературный обзор): «Кремнийсодержащая керамика и оксиды карбидов переходных металлов, используются в окислительной среде до температуры 1600 °С [8-10].» Например, в книге Е.П. Симоненко с соавторами «Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции» 2020 года и в обзорной статье О.Ю. Сорокина с соавторами «Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов», Труды ВИАМ, № 6 2014 г., говорится, что в настоящее время общепризнанными базовыми компонентами ультравысокотемпературных материалов являются бориды  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{HfB}_2$ , а также карбид кремния  $\text{SiC}$  с оптимальным содержанием около 20 %. При этом содержание  $\text{SiC}$  принципиально важно для получения максимально возможной окислительной стойкости как при температурах до 1700 °С за счет

образования боросиликатного стекла на поверхности при взаимодействии с кислородом, так и при температурах до 2300-2400 °С при образовании тугоплавких оксидов гафния и циркония. Но дальнейшее повышение температуры ограничено заметным окислением SiC.

2. В главе 2, в п. 2.5 «Методика приготовления шихтовых заготовок» приводится рисунок 11 «Шихтовая заготовка», на котором эта шихтовая заготовка показана расположенной между двумя брикетами с названием «Химическая печь (Ti+C)». Но в тексте как этого пункта 2.5, так и далее пункта 2.7 «Методика СВС-компактирования», в котором на рисунке 13 «Схема СВС-компактирования» показана шихтовая заготовка в окружении уже трех брикетов с названием «химическая печка (Ti+C)», нет ни слова про химическую печь, ее размеры и массу. В главе 5 «СВС-компактирование и баротермическое уплотнение карбидной керамики на основе системы Ti-Zr-C» наличие химической печи два раза просто упоминается, но опять не приводятся размеры и масса этой печи, обоснование их выбора, не исследуется влияние наличия химической печи, ее размеров и массы на результаты синтеза карбидной керамики. Наконец, в выводах к главе 5 и общих выводах диссертации почему-то умалчивается, что СВС-компактирование керамики на основе системы Ti-Zr-C проводилось с использованием химической печи, что является важным фактом, который следовало бы отметить.

3. В пункте 2.9 «Методика сфероидизации порошковых смесей» приведен рисунок 14 со схемой установки ИМЕТ РАН для плазменной сфероидизации металлического титанового порошка и описанием его нагрева плазмой, расплавлением, последующим охлаждением и кристаллизацией в виде сферических металлических микрокапель. Однако не очень понятно применение этой установки для сфероидизации не металлических, а керамических частиц, которые, как показано диссертантом в пункте 3.4 «Исследование термической стойкости порошка Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> в потоке плазмы», при нагреве плазмой разлагаются и превращаются в другие керамические фазы, преимущественно фазу Ta<sub>0,93</sub>Hf<sub>0,07</sub>C (таблица 12 и рисунок 25) с непонятными свойствами, которые не приведены и не исследовались. При этом в конце диссертации в выводе 8 пишется: «В результате термической обработки происходит частичное разложение фазы Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> с образованием новой фазы – Ta<sub>0,93</sub>Hf<sub>0,07</sub>C.», однако из таблицы 12 и рисунка 25 следует, что исходная фаза Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> разлагается полностью, так как ее нет в конечном составе сфероидизированного порошка.

4. Метод Палмквиста определения коэффициента трещиностойкости  $K_{Ic}$  керамики по средней длине трещин в углах отпечатков при вдавливании пирамиды Виккерса приводится почему-то не в главе 2 «Материалы и методики исследования», а на страницах 100-101 пункта 5.3 «Влияние баротермического уплотнения на состав карбидной керамики Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>C» главы 5.

5. В начале Введения диссертант пишет, что наиболее значимыми свойствами ультратугоплавких материалов на основе карбидов переходных металлов IV-V групп являются высокая температура плавления, достигающая 3000–4000 °С, а также их высокая стойкость к окислению. Однако, к сожалению, диссертант не проводил исследование стойкости синтезированных керамических карбидных материалов в окислительной среде, что можно было бы сделать, например, способами, указанными в книге Е.П. Симоненко: муфельные печи, кислородно-ацетиленовые горелки, плазмотроны и др.

### Заключение

Однако в целом указанные замечания не могут заметно снизить ценность и значимость диссертационной работы Семенчука Ильи Евгеньевича, и могут рассматриваться в качестве пожелания на будущее. Она представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне, содержит большое количество новых и важных экспериментальных данных, выводы по результатам работы обоснованы, а автореферат полностью отражает содержание диссертации. По объёму полученных результатов и научной значимости диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. от 11.09.2021), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор работы, Семенчук Илья Евгеньевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,  
зав. кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», доктор физико-математических наук (01.04.17 – Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва), профессор



Амосов  
Александр Петрович

Тел. (846) 242-28-89. E-mail: [egundor@yandex.ru](mailto:egundor@yandex.ru).  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская 244, главный корпус.  
24.10.2025

Подпись А.П. Амосова удостоверяется  
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»,  
доктор технических наук



Ю.А. Малиновская