

ОТЗЫВ

официального оппонента

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

Потребность в керамических материалах, способных сохранять работоспособность при экстремальных температурных и механических нагрузках, сохраняет свою актуальность, поскольку возникают новые и всё более жесткие требования к изделиям, в частности, для современных аэрокосмических применений, ядерной энергетики и для многих других отраслей промышленности, связанных с использованием повышенных температур. Во многих случаях востребованы керамики на основе сверхтугоплавких карбидов металлов, особенно, обладающих рекордно высокими температурами плавления около 3000-4000°C, как это свойственно для систем Ta–Hf–C и Ti–Zr–C. Однако именно из-за столь высоких температур плавления и структурных особенностей карбидов тантала, титана, циркония и гафния, связана необходимость применения и чрезвычайно высоких температур консолидации (до 2300-2600°C), что ведет к ухудшению механических свойств. Поэтому разработка новых методов синтеза веществ из указанных систем, которые совмещены с одновременным получением плотных керамических материалов на их основе, в частности, включающих механическую активацию, электротепловой взрыв под давлением и СВС с последующим баротермическим уплотнением, является актуальной и научной значимой задачей.

Научная новизна исследования, преимущественно, заключается в установлении закономерностей, связывающих параметры воздействия (длительность механоактивации, использование баротермического уплотнения) на характеристики формирующейся карбидной керамики, в выявлении особенностей спинодального распада материала состава $Ti_{1-x}Zr_xC$ и в определении возможностей сфероидизации порошка состава Ta_4HfC_5 в высокотемпературной аргоновой плазме.

Практическая значимость рассматриваемого исследования очевидна и состоит в разработке воспроизводимых методик получения высокоплотной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$, а также керамики на основе состава Ta_4HfC_5 с субмикронным размером зерна и повышенной твердостью с применением

электротеплового взрыва под давлением, которые могут быть масштабированы для промышленного применения. Изученный же процесс сфероидизации порошков карбидов сложного состава в системе TaC-HfC чрезвычайно полезен для разработки технологии порошков соответствующего состава, применимых как для традиционных методов консолидации керамических материалов, так и для использования в аддитивных технологиях.

Для установления **степени обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе**, необходимо кратко проанализировать содержание диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав (литературный обзор, методическая глава и 3 главы обсуждения результатов), раздела общих результатов и выводов по работе, списка литературы и приложения. Работа изложена на 130 страницах, содержит 57 рисунков и 22 таблицы, обзор литературы содержит 184 ссылки.

Во **введении** сформулированы актуальность, степень разработанности темы, основная цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения, обоснована достоверность и описана апробация результатов, раскрыт личный вклад автора.

Глава 1 диссертации представляет собой литературный обзор, в котором приведены краткие размышления о сути и состоянии дел в области ультравысокотемпературных карбидных керамических материалов, описаны методы получения и свойства TiC, ZrC, HfC и TaC, а также твердых растворов на их основе, рассмотрены особенности механической активации и обсуждены важные аспекты таких методов уплотнения керамических материалов, как СВС-компактирование и электротепловой взрыв под давлением.

Во **второй методической главе** автором описана квалификация использованных реактивов, подробно раскрыты методики экспериментов по подготовке и получению всех объектов исследования, методы изучения полученных материалов.

Третья глава переходит к обсуждению результатов экспериментальных исследований и направлена на получение керамики в системе Ta-Hf-C с применением метода электротеплового взрыва под давлением. В частности, отмечено существенное влияние длительности механоактивации исходного порошка Ta+Hf как на сам процесс синтеза, так и на величину параметра решетки получаемой керамики $Ta_{1-x}Hf_xC$. Большим научно-техническим значением обладает эксперимент по сфероидизации

порошка TaC-HfC в аргонной плазме, показавший, что при этом возможно очень значительное изменение состава гранулированной массы с отгонкой гафния.

Получению керамики в системе Ti-Zr-C методом электротеплового взрыва под давлением посвящена **Глава 4** диссертации. Благодаря выполненным экспериментальным исследованиям показано, что длительность механической активации напрямую определяет фазовый состав конечного продукта: использование 5 мин воздействия приводит к формированию трёхфазных образцов, тогда как активация в течение 40 мин обеспечивает гомогенизацию структуры и формирование однофазной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$. Дальнейшее увеличение времени активации до 60 мин приводит вновь к образованию многофазной системы с ультрадисперсным зерном ($\sim 0.1-0.2$ мкм), высокой микротвёрдостью (18.5 ГПа) и пористостью $<10\%$.

В **Главе 5** изложены результаты исследований, выполненных при СВС-компактировании и баротермическом уплотнении керамических материалов в системе Ti-Zr-C. Особую научную и практическую ценность представляет изучение процесса спинодального разделения фаз в системе TiC-ZrC при баротермическом уплотнении, которое показало, что при температуре 1600°C в течение 150 мин происходит распад высокотемпературной фазы $Ti_{0.51}Zr_{0.49}C$ на две устойчивые фазы – $Ti_{0.92}Zr_{0.08}C$ и $Zr_{0.85}Ti_{0.15}C$, что обуславливает развитие субмикронной микроструктуры и приводит к комплексному улучшению механических свойств: при остаточной пористости материала $<1\%$ микротвёрдость составила 20.9 ГПа, а трещиностойкость – $12.53 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что выделяет такой композиционный материал в качестве перспективного для применения в условиях динамических термомеханических нагрузок.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена воспроизводимостью методик синтеза веществ и получения керамических материалов на их основе, использованием комплекса современных взаимодополняющих методов исследования. Выносимые соискателем на защиту положения отражают ключевые результаты проведенного исследования.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации положения, выводы и рекомендации являются **полностью научно обоснованными**, базируются на значительном по объёму, проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных методов исследования.

Материал, представленный в диссертации, прошёл широкое

обсуждение на всероссийских и международных конференциях. Количество статей и перечень научных журналов, в которых опубликованы основные результаты работы, соответствуют требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Аннотация и публикации отражают основное содержание диссертационной работы. В тексте аннотации и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники.

Тем не менее, при ознакомлении с текстом возникли следующие **вопросы и замечания** по ее содержанию и оформлению:

1. Несколько сомнительным представляется утверждение автора, что карбиды элементов IV-VB-групп периодической системы Д.И. Менделеева обладают высокой стойкостью к окислению, поскольку даже достаточно крупнодисперсные порошки таких карбидов (десятки и сотни микрон) на воздухе начинают значительно окисляться уже при температурах 420-450°C, а высокодисперсные порошки являются пирофорными. В связи с этим хотелось бы увидеть в литературном обзоре конкретные примеры использования карбидов гафния, тантала и циркония для изготовления лопаток турбин и носовых обтекателей.

2. В работе большое внимание уделялось явлению спинодального распада в системе TiC-ZrC. При этом ничего не сказано о такой возможности в системе TaC-HfC, что и предсказано теоретически, и отмечалось в экспериментальных исследованиях. Наблюдалось ли фазовое расслоение и для системы Ta-Hf-C? Может ли образование уширенных рефлексов на дифрактограммах для этой системы (рис. 22, стр. 66) свидетельствовать о формировании двух близких по составу твердых растворов, для которых происходит перекрывание рефлексов?

3. Из текста диссертации остается неясно, определялось ли для полученной керамики и сфероидизированного порошка TaC-HfC содержание углерода, которое также может оказывать существенное влияние на значение определяемого параметра решетки твердых растворов, а не только соотношение металлов.

4. Данные рентгеноспектрального анализа полученных материалов, подтверждающие состав отдельных компонентов, были в данной диссертации очень уместны, так как значительно поддержали бы данные о составах, констатируемые автором.

5. Имеется также несколько небольших замечаний редакционного характера:

а. Параметры решетки карбидов титана и циркония не могут

составлять 1.60 и 1.75 Å, как это утверждается на стр. 36 диссертации, тем более, что этим величинам противоречит значение, приведенное на стр. 23.

б. В диссертации отсутствует обоснование необходимости введения бора при получении образцов 3 и 4 (стр. 47, экспериментальная часть) и информация о степени его чистоты.

с. На стр. 60 при обсуждении результатов механической активации системы Ta-Hf о возможном начале зарождения фазы Ta₄HfC₅ говорят, скорее всего, не интенсивности наблюдающихся очень уширенных и малоинтенсивных рефлексов, а их положение.

В работе присутствуют неудачные выражения, жаргонизмы, смысловые повторы и погрешности оформления (например, «окислов металлов», «благодаря его высоким характеристикам», «материалов с высокими свойствами», «Методика определения химического анализа» и т.п.), что, в общем, свойственно для объемных текстов и не портит общего положительного впечатления о представленном материале.

Сделанные замечания не снижают научную и практическую значимость полученных результатов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества по формуле и областям исследования (пп 1, 4 и 5).

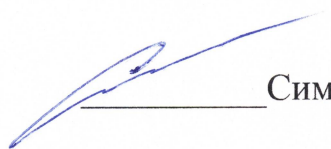
В рамках диссертации поставлена и **решена важная и актуальная научная задача**, получены научные результаты, способствующие развитию химической физики, областей науки, связанных с горением и взрывом, физики экстремальных состояний вещества: разработаны воспроизводимые методы получения керамических материалов на основе сверхтугоплавких систем Ta-Hf-C и Ti-Zr-C повышенной плотности и с улучшенными свойствами; изучены закономерности, связывающие параметры воздействия (длительность механоактивации, использование баротермического уплотнения) на характеристики формирующейся карбидной керамики; получены сведения об особенностях спинодального распада материала состава Ti_{1-x}Zr_xC при баротермическом уплотнении; выявлены возможности и нюансы процесса сфероидизации порошка состава Ta₄HfC₅ в высокотемпературной аргоновой плазме. Полученные автором научные и технические результаты создают предпосылки для получения практически востребованных неорганических материалов с усовершенствованными характеристиками.

На основании вышеизложенного можно заключить, что рассмотренная диссертация **«Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультратугоплавких карбидных керамик на основе систем Ta-Hf-C и**

Ti-Zr-C» представляет собой завершённое научное исследование, по актуальности, научной новизне, объёму и качеству экспериментального материала, практической значимости, по совокупности полученных результатов отвечающее всем требованиям, предъявляемым ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ к кандидатским диссертациям в соответствии с п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в последней редакции), а ее автор **Семенчук Илья Евгеньевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник
лаборатории физикохимии керамических материалов
Федерального государственного учреждения науки
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН),
доктор химических наук,
специальность:
1.4.1 – неорганическая химия
(02.00.01 – неорганическая химия)



Симоненко Елизавета Петровна
08 ноября 2025 г.

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский пр. 31 ИОНХ РАН
Тел.: +7 (495) 775 65 85, доб 108
E-mail: ep_simonenko@mail.ru

