

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **Щукина Александра Сергеевича**

«Исследование взаимодействия продуктов горения системы Ni-Al с тугоплавкими металлами W, Mo и Ta»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Актуальность темы диссертации

Работа посвящена исследованию процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системе Ni-Al с различными тугоплавкими металлами, что несомненно актуально с точки зрения разработки научных основ создания материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Интерметаллидные соединения Ni и Al обладают высокой температурной стойкостью, а добавки различных легирующих элементов за счёт образования твёрдых растворов, эвтектических композитов, дисперсных включений твёрдых фаз улучшают физико-механические свойства материалов, снижают низкотемпературную хрупкость, увеличивают прочностные характеристики. Повышение прочностных свойств интерметаллидных материалов достигается применением эвтектических сплавов, содержащих наноразмерные структуры из W и Mo в NiAl-матрице. Кроме того, практический интерес к исследованию тройных систем Ni-Al-W, Ni-Al-Mo и Ni-Al-Ta также связан с получением наплавов и защитных покрытий из устойчивого к окислению интерметаллида NiAl на поверхности тугоплавких металлов, которые обладают низкой устойчивостью к окислению при высокой температуре на воздухе.

Также в работе исследована возможность получения наноразмерных волокон из тугоплавких металлов (W, Mo и др.) с использованием псевдобинарных эвтектических структур на основе интерметаллида NiAl. Наноразмерные нити на основе тугоплавких металлов W и Mo имеют широкий спектр применений: в качестве газовых сенсоров, в качестве электродов, чувствительных к pH, в высокотемпературной нанотехнологии в качестве источников поляризованного инфракрасного света и др. Для создания эвтектических сплавов на основе NiAl, применяется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Процессы, происходящие на границе раздела фаз между расплавом Ni-Al и тугоплавкими металлами в процессе СВС также представляют интерес для подробного изучения.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что выполнены

исследования по взаимодействию интерметаллидов на основе Ni-Al с W, Mo и Ta в процессе СВС, а так же с применением метода механической активации и термообработки, на слоевых и перемешанных (порошковых) системах, подробно изучена микроструктура переходной зоны, формирующейся между интерметаллидом NiAl и металлами W, Mo, Ta.

Получены новые экспериментальные данные при исследовании процесса СВС образцов составов ((Ni+Al) + 5 ат. % W + 1÷5 ат. % NiO), что показало наличие двух последовательных волн горения.

Обнаружены сходные структурные компоненты в структурах переходных зон, формирующихся при взаимодействии тугоплавких металлов (W и Mo) с продуктами безгазового горения в системе Ni-Al – зёрна и дендриты W и Mo, псевдобинарные эвтектики NiAl-W и NiAl-Mo, наноразмерные преципитаты W и Mo в зёрнах и дендритах NiAl. Обнаружено глобулярное декорирование на поверхности W подложки, на поверхности Mo подложки декорирование отсутствует. Обнаружено сопряжение кристаллических решёток Mo волокна и NiAl матрицы в стержневидной псевдобинарной эвтектике, формирующейся при взаимодействии Mo и продуктов горения системы Ni-Al. Из продуктов взаимодействия систем Ni-Al-W и Ni-Al-Mo химически выделены тонкие нити тугоплавких металлов W и Mo толщиной 25÷100 нм и длиной до 300 мкм.

Обнаружено, что при взаимодействии Ta подложки с продуктами горения системы Ni-Al формируется переходный слой толщиной содержащий тройные интерметаллиды TaNiAl (фаза Лавеса), TaNi₂Al (фаза Геслера), эвтектику NiAl-TaNiAl. В переходной зоне между Ta и фазой TaNiAl обнаружен слой субмикронной толщины из интерметаллидной фазы с составом, близким к соединению Ta₅Ni₂Al₃.

Достоверность полученных результатов

Достоверность и обоснованность результатов и выводов работы подтверждается значительным количеством экспериментальных данных, полученными с использованием комплекса современных апробированных методик анализа синтезированных материалов, высокоточной аппаратуры и средств измерения параметров СВС процессов, а также адекватной постановкой задач и способов их решения с применением апробированного программного обеспечения для термодинамического анализа.

Научная и практическая значимость

Полученные результаты расширяют представления о природе процессов, происходящих при взаимодействии интерметаллида NiAl с тугоплавкими металлами W, Mo и Ta. Показана возможность создания неразъёмного соединения тугоплавких металлов W, Mo и Ta с интерметаллидом NiAl с помощью метода СВС при температурах ниже температуры плавления металлических подложек. В процессе исследований выявлены закономерности,

характеризующие влияние составов порошковых смесей на параметры горения (скорость распространения фронта и температуру) и микроструктуру полученных композитных материалов.

Продемонстрирована возможность получения методом СВС наноразмерных нитей-волокон разветвлённой формы из тугоплавких металлов (W, Mo), которые могут быть использованы при создании компонентов современных высокотехнологичных устройств, в том числе катодов полевой эмиссии, газовых сенсоров, электродов, в различных областях нанотехнологии.

Показана возможность модификации поверхности подложек из W, которая может быть использована для повышения шероховатости и удельной площади поверхности изделий из W. Представлен способ создания пористого покрытия на основе фазы Лавеса TaNiAl на поверхности Ta подложки методом СВС в сочетании с селективным химическим травлением. Подобные покрытия на поверхности танталовых изделий могут найти применение в химической промышленности и медицине.

В АО «НПО Прибор» и ФГБУН ИСМАН синтезирован и испытан высокоплотный сплав ($15,7 \text{ г/см}^3$) состава 90 масс. % W + 10 масс. % (Ni+Al), обладающий высокими механическими свойствами. Этот материал может быть использован для изготовления различных деталей специального назначения.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация Щукина А.С. объёмом 170 страниц состоит из введения, пяти глав, выводов и списка используемой литературы.

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлены научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы защищаемые положения. В главе 1 представлен литературный обзор, в котором рассмотрены свойства сплавов на основе интерметаллида NiAl, способы их получения и применение, рассмотрены основы метода СВС и использование его для синтеза интерметаллидных соединений, проанализированы диаграммы состояния и фазовые превращения в тройных системах Ni-Al-W, Ni-Al-Mo и Ni-Al-Ta. В главе 2 приведён перечень используемых материалов, описаны использованные экспериментальные и исследовательские методики. В главе 3 представлены результаты исследований взаимодействия интерметаллидов на основе Ni-Al с W в процессе СВС. Описаны исследования горения порошковых и слоевых систем составов Ni-Al-W и Ni-Al-W-NiO, а так же микроструктурные исследования полученных образцов. Продемонстрирована возможность получения наноразмерных вольфрамовых нитей из продуктов горения при помощи химического травления. Показан способ синтеза композиционного материала

высокой плотности на основе системы Ni-Al-W методом электротеплового взрыва (ЭТВ). В главе 4 представлены результаты исследований взаимодействия интерметаллидов на основе Ni-Al с Mo в процессе СВС. Показаны результаты исследований по нанесению покрытия из смеси Ni и Al на Mo подложки методами механической активации. Описаны результаты исследований слоевых систем NiAl-Mo. Показаны особенности структуры в переходных областях, формирующихся при взаимодействии Mo подложки с интерметаллидным покрытием. В главе 5 представлены результаты исследований взаимодействия интерметаллидов на основе Ni-Al с Ta в процессе СВС. Показан способ нанесения покрытия из Ni-Al на танталовую подложку методом механической активации. Показаны результаты исследований по взаимодействию в слоевых системах NiAl-Ta, продемонстрированы отличительные особенности в структуре переходных зон между интерметаллидом NiAl и Ta подложкой. В заключении приведены основные выводы по диссертационной работе. Список литературы содержит 192 источника.

Замечания по диссертационной работе

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований по диссертационной работе имеются следующие недостатки:

1. В разделе 3.2 приведены результаты исследования процесса СВС в смеси Ni-Al-W с добавками оксида NiO до 5 ат. %. Обнаружена стадийность процесса горения. При объяснении результатов предложен механизм, согласно которому на первой стадии происходит взаимодействие Ni и Al, а затем в реакцию вступает NiO. Такое объяснение кажется недостаточно обоснованным, поскольку на термограммах рис. 3.7 максимальная температура достигается в самом начале регистрации, что соответствует более высокой температуре продуктов термитной реакции Al+NiO по сравнению с продуктами реакции Ni+Al.

2. В работе для подготовки ряда образцов использовался метод предварительной механоактивации в шаровой мельнице, однако подробности методики описаны недостаточно подробно. В частности сказано, что использовались шары из твердого сплава, однако не указано какого сплава и каков материал барабанов, имелись ли в продуктах механоактивации примеси материалов шаров и барабанов.

Заключение

Указанные замечания не снижают ценность и значимость диссертационной работы Щукина А.С. Она является законченным исследованием, выполнена на высоком научном уровне, выводы по работе обоснованы и аргументированы, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Щукина А.С. является научно-квалификационной работой и содержит новые научные знания. По объёму полученных результатов и научной значимости диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Российской Федерации (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Щукин Александр Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент – Долгобородов Александр Юрьевич, доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН),
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2
Телефон: 8 (495) 483-22-95,
e-mail: aldol@ihed.ras.ru

 (Долгобородов А.Ю.)

« 29 » октября 2018 г.

Подпись Долгобородова А.Ю.
ЗАВЕРЯЮ
Ученый секретарь ОИВТ РАН
доктор физ.-мат. наук

 (Амиров Р.Х.)

« 29 » октября 2018 г.
