



«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»  
(НИТУ «МИСиС»)

119049, Москва, Ленинский проспект, 4  
Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05

<http://www.misis.ru>

E-mail: [kancela@misis.ru](mailto:kancela@misis.ru)

ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749

ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

№ \_\_\_\_\_

На № \_\_\_\_\_

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям,

доктор технических наук, профессор

М. Р. Филонов

2018 г.



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о научно-практической ценности диссертации

Щукина Александра Сергеевича на тему: «Исследование взаимодействия продуктов горения системы Ni-Al с тугоплавкими металлами W, Mo и Ta»

на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

### 1 Актуальность темы выполненной работы и ее связь с соответствующими областями науки и народного хозяйства

В качестве материалов нового поколения для длительной эксплуатации при высоких рабочих температурах применяют интерметаллидные соединения на основе интерметаллида NiAl, обладающего высоким сопротивлением окислению. Легирование сплавов на основе интерметаллидов системы Ni-Al позволяет изменять физико-механические свойства материалов, снижать низкотемпературную хрупкость, увеличивать прочностные характеристики за счёт образования твёрдых растворов, эвтектических композитов, дисперсных включений (преципитатов) твёрдых фаз. Перспективным способом повышения прочностных характеристик интерметаллидных сплавов на основе NiAl является метод выделения преципитатов на основе фаз Геслера и Лавеса. Для повышения прочностных свойств интерметаллидных материалов используют эвтектические сплавы, содержащие нити-волокна из W и Mo в NiAl-матрице. Прочные межфазные контакты «матрица-волокно» приводят к увеличению высокотемпературной прочности и уменьшению низкотемпературной вязкости. Тугоплавкие металлы W, Mo и Ta обладают низкой устойчивостью к окислению, поэтому для высокотемпературной работы на воздухе требуют нанесения защитных покрытий. В качестве материала может быть использовано

интерметаллидное покрытие на основе NiAl, устойчивое к окислению.

Исследование тройной системы Ni-Al-Ta представляет интерес для фундаментальных исследований вследствие малой изученности области фазовой диаграммы с высоким содержанием Ta (более 50 ат. %), а так же благодаря теоретической возможности существования не полученных экспериментально тройных соединений. Практический интерес к исследованию тройной системы Ni-Al-Ta связан, прежде всего, с получением наплавов и защитных покрытий из устойчивого к окислению интерметаллида NiAl на поверхности Ta.

Псевдобинарные эвтектические структуры на основе интерметаллида NiAl с тугоплавкими металлами (W, Mo и др.) применяют для изготовления наноразмерных волокон из этих металлов, а так же нанопористых мембран из NiAl. Наноразмерные нити на основе тугоплавких металлов W и Mo используют для целого ряда практических применений: в качестве газовых сенсоров, в качестве электродов, чувствительных к pH, в высокотемпературной нанотехнологии в качестве источников поляризованного инфракрасного света и др.

Для создания сплавов на основе NiAl, эвтектических сплавов, содержащих наноразмерные нити из W и Mo, а также для создания покрытий из интерметаллида NiAl на поверхности тугоплавких металлов W, Mo и Ta может быть использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Метод СВС за счёт использования энергии химической реакции позволяет получать высокотемпературные сплавы без использования специализированных печей, уменьшает общее энергопотребление процесса. Процессы, происходящие на границе раздела фаз между расплавом Ni-Al и тугоплавкими металлами в процессе СВС представляют интерес для подробного изучения.

## **2 Новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации**

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  $25 \div 100$  нм и длиной до 300 мкм.

Показано, что при взаимодействии Ta подложки с продуктами горения системы Ni-Al формируется переходный слой толщиной до 400 мкм, обладающий высокой микротвёрдостью и содержащий тройные интерметаллиды TaNiAl (фаза Лавеса), TaNi<sub>2</sub>Al (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 Ta<sub>5</sub>Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>.

### **3 Научная и практическая значимость полученных автором результатов диссертационной работы**

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.

Научная ценность работы заключается в том, что в ходе экспериментальных 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.

Предложен способ модифицирования поверхности подложек из W, который может быть использован для повышения шероховатости и удельной 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), полученный методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под нагрузкой. Результаты испытаний показали, что синтезированный сплав обладает высокими механическими свойствами, такими как прочность на сжатие  $2400 \div 2600 \text{ МПа}$  и микротвёрдость  $4820 \text{ МПа}$ , а также остаточной пористостью менее 0,2 %, благодаря чему материал может быть рекомендован деталей специального назначения: утяжелителей, электрических контактов и комплектующих продукции оборонной промышленности.

#### **4 Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы**

Результаты диссертационной работы Щукина А.С. можно рекомендовать к использованию в организациях, занимающихся исследованиями в области СВС, в частности в учреждениях Российской академии науки и научно-исследовательских институтах (Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, г. Черноголовка; Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск; Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, г. Москва; Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, г. Томск; Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка) и вузах (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва; ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва; ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск; ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», г. Самара).

**По теме диссертации Щукина А.С. опубликовано 25 работ**, включая 8 статей в рецензируемых научных журналах рекомендованных ВАК и входящих в базы данных Web of Science и Scopus, 16 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, а также подана заявка на патент. Количество и уровень публикаций Щукина А.С. соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Результаты, представленные в диссертационной работе, прошли апробацию на конференциях различного уровня. Автор диссертационной работы неоднократно выступал в качестве докладчика на международных специализированных конференциях и тематических секциях конференций, посвященных вопросам физики горения, получения новых материалов и покрытий.

Диссертация Щукина А.С. состоит из введения, пяти глав, выводов и списка

используемых источников. Объём диссертации составляет 170 страниц.

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

**Обоснованность и достоверность** полученных результатов и выводов, приводимых в диссертации Щукина А.С., подтверждается большим объёмом экспериментальных результатов, полученных на современного аналитическом оборудовании и при использовании аттестованных методик исследований, а также сопоставлением результатов с существующими литературными данными.

## Замечания по диссертационной работе

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. При исследовании процесса горения в п. 3.2.3 выдвинуто предположение о возникновении фазовой волны исходя только лишь из высокой скорости движения фронта волны горения. Существуют ли дополнительное подтверждение данной гипотезы?
2. В п. 3.2.2 указано, что при проведении температурных измерений термопары располагались сверху и снизу шихтовых образцов, но не дано пояснение цели такого расположения термопар.
3. Для экспериментов на слоевых системах применялись металлические подложки толщиной: 200 мкм для W и 120 мкм для Mo и Ta. В диссертации отсутствует обоснование выбора данной толщины подложек.
4. В главе 3 на странице 90 указано наличие наклепанного слоя на образце, но не указана толщина этого слоя, размеры и масса конечного образца после очистки.
5. Не приведены термодинамические расчёты для систем с молибденом и танталом. В тоже время для вольфрама такой расчет проведен подробно.
6. Отсутствуют данные о прочностных свойствах неразъёмных соединений, хотя распределения твёрдости в переходной зоне между подложкой и наплавленным слоем в работе приведены.
7. Не приведено объяснение роста температуры воспламенения при увеличении скорости нагрева (рисунок 9 а автореферата) в случае синтеза в системе Ni-Al-W.
8. Ссылки [190-192] указаны не в том порядке, в котором они присутствуют в тексте.
9. Рисунок 14 в автореферате слишком мелкий, на нём невозможно увидеть сопряжения кристаллических решёток NiAl и Mo.
10. При исследовании микроструктуры синтезированных продуктов было обнаружено многообразие двойных и тройных фаз. Указывает ли этот результат на неравновесность продуктов горения и условий их получения?
11. Неудачно сформулированы некоторые пункты научной новизны. В п.п. 1 и 2 не показана причинно-следственная связь между установленными эффектами и их объяснением. Что означают термины «двухстадийная структура волны горения» и «глобулярное декорирование поверхности вольфрамовых частиц»? В п. 5 говорится о сопряжении кристаллических решёток молибденового волокна и NiAl матрицы в стержневидной псевдобинарной эвтектике. Что понимает автор под сопряжением? Какая образуется граница раздела фаз, когерентная или некогерентная?

## 6 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 присуждении 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.

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя, обсуждения доклада Щукина А.С. на объединённом семинаре кафедры Порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) и Научно-учебного центра СВС (НУЦ СВС) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (протокол № 3 от «24» октября 2018 г.).

Ученый секретарь кафедры ПМиФП,  
Доцент кафедры ПМиФП,  
кандидат технических наук

Владимир Юрьевич Лопатин

Ученый секретарь НУЦ СВС,  
Ведущий научный сотрудник НУЦ СВС,  
Доцент кафедры ПМиФП,  
кандидат технических наук

Виктория Владимировна Курбаткина

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4

Тел.: 7 (495) 638-45-00, Факс: 7 (499) 236-52-98, E-mail: [vvkurb@mail.ru](mailto:vvkurb@mail.ru)

ПОДПИСЬ  ЗАВЕРЯЮ  
Проректор по безопасности  
и общим вопросам  
НИТУ «МИСиС»  И.М. Исеев