

## Отзыв оппонента

На диссертационную работу Сергея Николаевича Юдина  
«Разработка технологии получения компактного интерметаллида  $Nb_3Al$  из гидридно-кальциевого порошка» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06. – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

### Актуальность темы исследования

В настоящее время особо остро стоит задача разработки нового поколения жаропрочных сплавов для изготовления наиболее нагруженных в тепловом отношении деталей газотурбинных двигателей. Это является особенно важным для авиационной и космической промышленности, энергетики, судостроения, других отраслей машиностроения. Основными современными жаропрочными материалами, используемыми при изготовлении газотурбинных двигателей являются сплавы на никель-алюминиевой основе, имеющие температуру плавления  $\sim 1400$  °С, способные работать без охлаждения при температурах до  $1100 - 1150$  °С. В то время как для газотурбинного двигателя с максимальной функциональной эффективностью требуются материалы, способные выдерживать нагрузки при  $1600 - 1650$  °С. Такие материалы могут быть созданы на основе более тугоплавких, чем никель металлов: ниобии, молибдене, упрочнение которых достигается введением в них частиц тугоплавких силицидов, интерметаллидов, карбидов и других упрочняющих фаз. Рассматриваемая диссертация посвящена разработке технологии получения компактного материала в системе Nb-Al: интерметаллида  $Nb_3Al$  и сплавов на его основе. Таким образом, тема диссертационной работы является исключительно актуальной.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, новизна и достоверность результатов.

Диссертация состоит из Введения, пяти глав, выводов и списка цитированной литературы.

Во введении автор диссертации обоснованно формулирует цель работы и метод ее реализации: гидридно - кальциевый синтез порошков  $Nb_3Al$  и его сплавов и последующая консолидация порошков с целью получения компактных материалов.

Первая глава представляет собой литературный обзор. Количество ссылок на источники в этой главе составляет 176. Хотя общее число ссылок в диссертации - 255. Представлен анализ общей ситуации с решением задачи разработки новых жаропрочных сплавов взамен никелевых суперсплавов, подробно проанализированы данные о сплавах ниобия с основным упором на систему ниобий – алюминий и интерметаллид  $Nb_3Al$ . Большое внимание уделено методам получения этих сплавов, проанализированы их положительные и отрицательные моменты. Содержание главы, метод изложения материала, проведенный анализ данных свидетельствуют о высокой квалификации диссертанта. Выводы диссертанта по материалам обзора хорошо обоснованы. Задачи, решение которых предусмотрено в диссертационной работе, сформулированы конкретно и соответствуют цели работы.

В качестве замечания, можно отметить следующее: в обзоре представлена диаграмма состояния Nb-Al в массовых процентах содержания компонентов – такая диаграмма полезна и удобна только в техническом смысле при расчете массового содержания компонентов в исходном материале. При анализе изменений фазового и структурного состояния более удобно применять диаграммы с содержанием компонентов в атомных процентах. Такие диаграммы позволяют анализировать физическую и химическую суть протекающих структурных и, особенно фазовых превращений.

Во второй главе приведено описание всех технологических приемов и технологий получения порошков методом гидридно-кальциевого синтеза, компактирования порошков, методов исследования структуры и химического состава порошков и компактных образцов (оптическая и сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный и рентгеноспектральный микроанализ, спектральный атомно-эмиссионный метод с индукционно связанной плазмой, газовый анализ методом горячей экстракции в несущем газе), методов механических испытаний при постоянной скорости нагружения (кратковременная прочность) и постоянной нагрузке (ползучесть) при испытании на сжатие и растяжение, физические методы (дилатометрия), технологические методы (отделение порошков от продуктов реакции, сыпучесть, плотность) и др.

Все перечисленные методы выполняются на современном оборудовании, что обеспечивает высокую достоверность получаемых результатов.

Третья глава посвящена изучению закономерностей протекания процесса гидридно-кальциевого синтеза порошков  $Nb_3Al$ . По содержанию материала эта глава, фактически, представляет основу диссертационной работы и обеспечивает ее новизну. В основе технологического процесса синтеза диссертантом заложено поэтапное протекание химических реакций: разложение гидрида кальция на металлический кальций (жидкая фаза) и водород (газ); восстановление жидким кальцием оксидов ниобия и алюминия и растворение полученных металлов в жидком расплаве кальция; образование интерметаллида  $Nb_3Al$  (твердый) в жидкой фазе по механизму реакционной диффузии. Для разработки этого метода автором проанализированы термодинамические характеристики перечисленных реакций, оценены растворимости продуктов реакции восстановления в жидком расплаве кальция при избыточном, по сравнению со стехиометрическим, содержанием кальция,

о возможности установления равновесия в расплаве Ca-Al- Nb с твердыми частицами CaO и Nb<sub>3</sub>Al.

Проведенные эксперименты по изучению фазового состава продуктов реакции в зависимости от температуры процесса, времени выдержки показали, что предполагаемая модель правильно описывает результаты экспериментов, что подтверждает ее адекватность реальным процессам. При температуре восстановления в интервале 1100 - 1200 °С и выдержке 6 часов получены порошки интерметаллида со 100 % фазы Nb<sub>3</sub>Al (вывод 3). Установлено также, что в процессе синтеза происходит потеря до 1,2 масс.% процента алюминия. В конечном продукте присутствует водород в количестве до 0,8 масс.%. Его присутствие в структуре связано с существованием двух изоморфных фаз: твердого раствора в Nb<sub>3</sub>Al и фазы Nb<sub>3</sub>AlH.

Полученные в этой главе экспериментальные результаты являются достоверными, что обусловлено комплексом примененных современных методов химического и структурного анализов. Сделанные на их основе выводы обоснованы. Все полученные результаты являются новыми, поскольку сам метод синтеза является новым, разработан и осуществлен диссертантом.

Имеется одно общее замечание, касающееся роли водорода в рассматриваемом процессе синтеза. Диссертант рассматривает его наличие в конечном продукте как сопутствующую примесь, не участвующую как активный элемент в процессе синтеза. Это утверждение спорно, водород также является активным восстановителем, и его роль в процессе синтеза могла бы быть проанализирована и в этом плане. Кроме того в таблицах 10 и 11 указано, что синтезированные порошки состоят из двух изоморфных фаз Nb<sub>3</sub>Al(H) и Nb<sub>3</sub>AlH<sub>x</sub>. Тем не менее, в большинстве текста главы об этом факте, как бы для краткости, забывают, говоря о наличии фазы Nb<sub>3</sub>Al. В качестве примера можно привести вывод 3 к этой главе. Если бы диссертант рассматривал содержание водорода в атомарных процентах, он относился бы к этой проблеме более внимательно.

В главе 4 представлены результаты исследования состава, структуры и свойств, консолидированных из порошков интерметаллида  $Nb_3Al$ , содержащих водород, компактных образцов. Консолидирование осуществлено двумя методами: искрового плазменного спекания и классического последовательного проведения прессования и высокотемпературного спекания. Показано, что используя оба метода консолидации можно получить компактные образцы с плотностью не менее 98%. При спекании в вакууме происходит разложение гидрида и уменьшение содержания водорода до 0,005 масс.%. При спекании образцов из порошка с содержанием алюминия 6,45 масс.% в структуре образцов наблюдается ~ 20-21 масс.% твердого раствора алюминия в ниобии. При увеличении содержания алюминия в порошках до 7,4 масс.% массовая доля твердого раствора в структуре уменьшается до 5%. В диссертации показано, что этот эффект связан с испарением алюминия при высокой температуре в условиях вакуума. Этот результат, как совершенно справедливо утверждает диссертант, является хорошим инструментом для управления составом и структурой сплавов этой системы. Все полученные в этой главе результаты являются новыми и достоверными, как и результаты главы 3. Сделанные выводы достаточно обоснованы. Замечаний по материалам этой главы нет.

Глава 5 содержит результаты исследования механических свойств образцов, структура которых имеет в своем составе 5 масс. % твердого раствора алюминия в ниобии, полученных по схеме прессование-спекание. Образцы испытывали на сжатие в режиме установившейся ползучести при напряжениях 150, 200, 250 и 350 МПа в диапазоне температур 1352-1630 К. Обобщенные результаты испытаний приведены в таблице 26. Интерпретация полученных результатов осуществляется в рамках уравнения зависимости скорости ползучести от напряжения и температуры  $\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT)$ . Используя метод покоординатного спуска, на основе полученных результатов диссертант определил коэффициент  $A = 9,6 \times 10^5 \text{ МПа}^{-1} \times \text{сек}^{-1}$ , показатель

степени  $n=1,95$  и энергию активации  $Q=445$  кДж/моль этого уравнения для всего измеренного диапазона напряжений и температур. Получено хорошее совпадение экспериментальных и аппроксимированных данных для диапазона скоростей  $10^{-5}-10^{-4}$  сек $^{-1}$ , характерных для температур 1400-1600 °С. Такой метод определения основных параметров уравнения ползучести является вполне правомочным и его результаты достоверны, но он имеет недостатки в плане интерпретации механизмов ползучести.

Сравнение полученных результатов при испытании на ползучесть с данными работ других авторов, проведенное диссертантом, показывает, что полученные в работе значения прочности несколько превышают данные, полученные ранее на образцах, изготовленных по другим технологиям, что свидетельствует об успешности проведенных исследований. Анализ полученных зависимостей механических свойств показал, что полученные образцы по своим характеристикам близки к свойствам интерметаллида  $Ni_3Al$ . Все выводы по результатам этой главы являются обоснованными, поскольку они опираются на достоверные экспериментальные результаты и их анализ на основе дополнительных вычислений.

Замечание к этой главе связано с применимостью проведенных вычислений к определению параметров уравнения ползучести, проведенное диссертантом. Уравнение ползучести, используемое диссертантом, предполагает независимость показателя  $n$  от температуры испытания, а энергия активации  $Q$  от приложенного напряжения. Если это условие выполняется, то углы наклона линий на графиках  $\ln \dot{\epsilon} = f(1/T)$  для всех напряжений должны быть одинаковы. То же относится и к графикам  $\ln \dot{\epsilon} = f(\sigma)$  при всех температурах. На рис.61 диссертации представлены графики зависимости  $\ln \dot{\epsilon} = f(1/T)$  для четырех напряжений, свидетельствующие о том, что линии для разных напряжений не параллельны друг другу, хотя углы наклона отличаются не сильно. Это свидетельствует о непостоянстве значений  $Q$  и ее зависимости от уровня напряжений. Однако можно заметить, что линии

для напряжений 250 и 300 МПа очень мало отличаются по наклону друг от друга. То же можно сказать и о линиях при 200 МПа. Это позволяет оценить величину энергии активации для этих двух диапазонов напряжений. На странице 128 диссертации показано, что энергия активации в диапазоне напряжений от 150 до 350 МПа изменяется от 492 до 350 МПа. Информация о величине энергии активации является очень важной с физической точки зрения. Она позволяет судить о механизмах пластической деформации, поскольку характеризует энергетический барьер для движения дислокаций или других носителей деформации в кристалле. Обычно наибольшие значения энергии активации наблюдаются в случае активного переползания дислокаций перпендикулярно плоскости скольжения. Это чисто диффузионный механизм, поэтому величина  $Q$  обычно близка к энергии активации самодиффузии. Меньшие энергии требуются для активации поперечного скольжения дислокаций и простого скольжения дислокаций в своей плоскости скольжения. В двух последних случаях все зависит от величины барьера Пайерлса. К сожалению, диссертант не использовал подобный анализ, который мог бы объяснить изменения в механизме деформации при высокотемпературной ползучести.

#### Публикации

Всего по теме диссертации опубликовано 7 статей, из них 4 в изданиях рекомендованных ВАК. Результаты работы доложены на 11 международных и отечественных конференциях. Имеется также 1 патент на изобретение. В этих публикациях представлены все основные результаты, полученные в процессе выполнения диссертационной работе.

#### Общее заключение

Диссертационная работа Сергея Николаевича Юдина выполнена на высоком научном и техническом уровне. Все полученные результаты являются новыми и достоверными, а сделанные на их основе выводы и сформулированные научные положения обоснованы.

Диссертационная работа Сергея Николаевича Юдина на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы» полностью удовлетворяет требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842» . Она является научно-квалификационной работой, в которой представлено решение новой задачи получения порошков интерметаллида  $Nb_3Al$  гидридно-кальциевым методом. Решение этой задачи и полученные в ходе выполнения работы результаты имеют важное научное и прикладное значение и будут востребованы при разработке новых жаропрочных материалов для авиационной, космической техники и энергетики.

Сделанные по содержанию диссертации замечания не изменяют общей положительной оценки работы.

Сергей Николаевич Юдин заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Официальный оппонент

Карпов Михаил Иванович  
Профессор, д.т.н.  
Член-корреспондент РАН  
Зав. лаб. ИФТТ РАН  
142432 г. Черноголовка Моск. обл.,  
Ул. Академика Осипьяна, д.2  
Тел. 496 5222061  
Моб. 9166735742  
e-mail [karпов@issp.ac.ru](mailto:karпов@issp.ac.ru)

М.И. Карпов

Подпись М.И. Карпова удостоверяю

Заместитель директора ИФТТ РАН по  
научной работе д.ф.-м.н.



Э.В. Девятов