

## Отзыв

официального оппонента к.т.н. Тарасовского Вадима Павловича на диссертационную работу Шокодьюко Александра Владимировича «Окислительное конструирование компактных керамик на основе нитридов V, Nb, Ta и Ti», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»

На отзыв представлена диссертационная работа объемом 119 страниц машинописного текста, включая 61 рисунок и 31 таблицу. Работа состоит из введения, пяти глав (гл. 1 «Общие сведения о кинетике и механизмах процесса азотирования тугоплавких металлов, сверхпроводящие свойства», гл. 2 «Методики азотирования и исследования образцов», гл. 3 «Экспериментальная часть», гл. 4 «Электрофизические свойства компактных нитридов подгруппы ванадия при криогенных температурах», гл. 5 «Исследование нанотвёрдости и микротвёрдости полученных образцов»), выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 109 ссылок.

### **1. Актуальность темы диссертационной работы**

Нитриды высокотемпературных металлов обладают высокими температурами плавления, прочностью химических связей, теплопроводностью, электрической проводимостью или диэлектрическими свойствами, химической стойкостью. Это делает их перспективными для применения в качестве конструкционной керамики - детали двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей, режущие инструменты, керамические подшипники. Керамику с электрической проводимостью используют для изготовления нагревательных элементов. Высокая прочность химической связи позволяет использовать эти материалы в качестве легкой брони, поскольку при очень быстром механическом взаимодействии пули с броней большая часть кинетической энергии тратится на разрыв химических связей броневое материала.

Диффузионные процессы в кристаллах нитридных соединений, по сравнению с оксидами, происходят очень медленно, благодаря высокой доле ковалентности и прочности химической связи. Этим объясняют высокую прочность и низкую ползучесть кристаллов при высоких температурах. Это практически исключает возможность спекания таких соединений по твердофазному механизму.

Для спекания нитридной керамики обычно используют реакционное спекание или специальные добавки, которые образуют жидкую фазу и обеспечивают жидкофазное спекание. Реализация процесса растворение - кристаллизация позволяет снизить количество необходимой для получения плотной керамики жидкой фазы. При повторных нагревах до высоких температур вновь появляется жидкая фаза, и высокотемпературная прочность керамики резко падает. В связи с этим содержание добавок стараются максимально снизить, но это заставляет использовать более дорогие методы - горячее прессование и ГИП.

В связи с этим диссертационная работа, в которой предложено новое технологическое решение для получения плотных изделий сложной конфигурации из высокотемпературных нитридов, является своевременной и актуальной.

## **2. Основные результаты, полученные соискателем.**

Во введении автор диссертационной работы обосновывает актуальность работы для различных отраслей промышленности; обосновывает выбранный способ получения высокотемпературных нитридов – азотирование тугоплавких металлов; показывает, что его работа базируется на работах ранее проводимых в ИМЕТ РАН.

В первой главе («Общие сведения о кинетике и механизмах процесса азотирования тугоплавких металлов, сверхпроводящие свойства») приведены диаграммы состояния систем ванадий – азот, ниобий – азот, тантал – азот, титан – азот; приведены основные свойства нитридов металлов; рассмотрены различные способы реализации процесса азотирования металлов; на основании анализа данных по свойствам нитридов металлов делается предположение о том, что созданные в результате выполнения работы материалы могут обладать сверхпроводимостью

Обзор литературы показывает, что автор диссертационной работы в достаточной мере владеет анализом научно-технической литературы по теме исследования и способен выбрать обоснованные методы решения поставленных задач.

Во второй главе («Методики азотирования и исследования образцов») автор приводит технические характеристики исходных образцов металлов, геометрические характеристики образцов необходимых для проведения исследований, методику подготовки образцов для проведения исследований и способ нагрева образцов при проведении исследований (1-ступенчатый, при котором образец нагревали в течение 2-3 с от комнатной температуры до

700 °С, а затем со скоростью 50 град/мин производили нагрев до максимальной температуры для данного эксперимента; 2-скачкообразный, при котором выход на максимальную температуру в данном эксперименте осуществлялся практически мгновенно). Способ нагрева определялся планом эксперимента или типом выбранного для азотирования металла. Автором подробно описана конструкция установки для азотирования различных видов образцов металлов.

При проведении автором диссертационной работы использован целый спектр современных приборов и методов анализа: исследование фазового состава проводили на вертикальном рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD 6000; исследование морфологии поверхности – на растровом электронном микроскопе CarlZeiss NVISION 40, оснащённом энергодисперсионным спектрометром INCAEnergy 300 OxfordInstruments и JEOL JSM 6380 Lac с энергодисперсионным спектрометром JEOL EX-54175JMH; элементный анализ выполняли на плазменном эмиссионном спектрометре OptimaPerkinElmer и лазерном масс-спектрометре EMAL-2 PerkinElmer; микротвёрдость определяли на микротвердомере LeicaVMHT; нанотвёрдость определяли на приборе Nano Hardness Tester; удельное сопротивление – на универсальной измерительной системе Liquid helium Free High Field Measurement System; определение кажущейся плотности образцов после азотирования – по стандартной общепринятой методике.

В третьей главе («Экспериментальная часть») автор излагает результаты проведённых исследований по изучению структурных превращений в процессе азотирования массивных образцов титана, ванадия, ниобия и тантала; приводит результаты по исследованию остаточных напряжений, возникающих в образцах ванадия в процессе его азотирования; приводит результаты экспериментов по отработке возможности создания внутренней полости в массивных образцах ниобия при азотировании.

В четвёртой главе («Электрофизические свойства компактных нитридов подгруппы ванадия при криогенных температурах») автор диссертационной работы приводит результаты исследования электрических свойств в области низких температур (зависимости электросопротивления образцов от температуры и времени их азотирования) нитридов ниобия и тантала.

В пятой главе («Исследование нанотвёрдости и микротвёрдости полученных образцов») автор диссертационной работы приводит результаты определения нанотвёрдости и модуля Юнга для образцов нитрида ванадия, нитрида ниобия и нитрида титана

Выбор используемых методов исследования и интерпретация полученных результатов указывают на фундаментальную подготовку автора и не вызывают возражений. Основные полученные им результаты носят оригинальный характер.

Автореферат, 5 публикаций, опубликованных в высокорейтинговом научно-техническом журнале, полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

### **3. Научная новизна.**

Доказана возможность применения принципа окислительного конструирования для получения компактных керамических материалов на основе нитридов металлов ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta) и титана (Ti) в среде молекулярного азота.

Предложена схема фазовых превращений в ряду Nb→твёрдый раствор→Nb<sub>2</sub>N→Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, а также определена зависимость конверсии нитридов ниобия от времени процесса азотирования.

Доказано влияние режима азотирования и условий реакционной среды на особенности формирования структуры нитридов металлов подгруппы ванадия в процессе окислительного конструирования в среде молекулярного азота

Доказана возможность регулирования диффузионных процессов переноса атомов металла на поверхность преформы и азота внутрь преформы.

Доказана возможность получения массивных композитных образцов на основе нитрида титана с использованием подхода окислительного конструирования в среде молекулярного азота при температуре процесса выше температуры плавления титана.

### **4. Достоверность полученных результатов.**

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается проведением большого объема экспериментальных работ и применением современных методов исследования, а также сравнением полученных данных с данными, имеющимися в отечественной и зарубежной технической литературе; признанием научной общественностью публикаций в научно-технических журналах. Все исследования выполнены с использованием современного отечественного и зарубежного аналитического

и технологического оборудования. Всё это дает основание считать выводы диссертационной работы обоснованными и достоверными.

## **5. Практическая значимость работы.**

На основании проведённых исследований разработан одностадийный способ получения нитридов требуемого фазового состава с сохранением заранее заданной формы образца путём азотирования заготовок из таких металлов как ванадий (V), ниобий (Nb), тантал (Ta) и титан (Ti) в среде молекулярного азота.

Спроектирована, изготовлена и введена в эксплуатацию опытно-экспериментальная установка на базе вакуумной печи марки СШВЭ-1.2,5/25-ИЗ УХЛУ1 для получения образцов нитридной керамики из металлических образцов (на основе ванадия V, ниобия Nb, тантала Ta и титана Ti) в среде молекулярного азота.

Получены гетерофазные образцы нитрида титана с площадью поперечного сечения  $\sim 18 \text{ мм}^2$  из металлических преформ методом окислительного конструирования в среде молекулярного азота, при температуре выше температуры плавления титана.

Разработана лабораторная технология получения полых образцов из нитридной керамики на основе ниобия, основанная на различной скорости диффузии в системе металл/газ-окислитель.

## **6. Замечания по диссертационной работе**

1. В конце первой главы «Общие сведения о кинетике и механизмах процесса азотирования тугоплавких металлов, сверхпроводящие свойства» (фактически это обзор научно-технической литературы по теме) отсутствуют выводы, на основании которых и формулируется направление проводимых исследований.

2. В таблице 1.3, 1.6, в столбце «свойства» приведена такая характеристика как «магнитная проницаемость». Численных характеристик по этой величине в таблице не приводится. Если нет данных, лучше такие свойства вообще не приводить.

3. Раздел 2.3.6 «определение гидростатической плотности образцов после азотирования» проводили по методикам изложенным в: Ляпидевская О.Б., Безуглова Е.А.: Учебное пособие.-Бетоны технические требования, М., 2013г. и Канаев В.К. Новая технология строительной керамики, М, 1990. Измерения свойств материалов надо производить по ГОСТ, если он есть. В данном

случае это может быть ГОСТ 2409-2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения». На основании ГОСТ разрабатывается методика измерения по которой в лаборатории и получают численные значения необходимого параметра.

4. стр. 59. «...из анализа изображений полученных со сколов образца на РЭМ автор делает вывод о том что в образце отсутствуют поры и пустоты...». Такое заключение можно сделать при анализе на РЭМ шлифа полученного материала, но никак не на основе анализа скола материала.

5. В работе приводятся измеренные численные значения кажущейся плотности, но не приводятся данные по открытой пористости. Это затрудняет интерпретацию полученных результатов.

6. Рис. 4.4. «Дифрактограмма образца нитрида ванадия...». На дифрактограмме отсутствуют рефлексы отражения характерные для нитрида ванадия.

## 7. Заключение

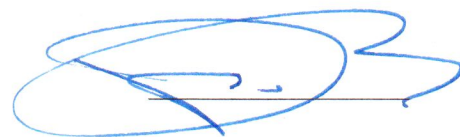
Отмеченные замечания не снижают высокого научного и технологического уровня работы. В целом можно заключить, что диссертационная работа Шокодько А.В. является законченной научно-исследовательской работой, в которой в результате комплексных исследований физико-химических процессов разработан одностадийный способ получения нитридов требуемого фазового состава с сохранением заранее заданной формы образца путём азотирования заготовок из таких металлов как ванадий (V), ниобий (Nb), тантал (Ta) и титан (Ti) в среде молекулярного азота.

Учитывая новизну и актуальность проведенных исследований, теоретическую и практическую значимость результатов, считаю, что диссертационная работа Шокодько А.В. на тему «Окислительное конструирование компактных керамик на основе нитридов V, Nb, Ta и Ti», по своему объему, теоретическому и практическому уровню, новизне, достоверности и важности полученных результатов соответствует паспорту специальности ВАК «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» и требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года № 335. Она, несомненно, может быть оценена как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для науки, а также

изложены научно обоснованные технические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны.

Автор диссертационной работы, Шокодько Александр Владимирович, безусловно, заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Тарасовский Вадим Павлович, к.т.н.



Специальность: 05.17.11 – химическая технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов; Лауреат Премии правительства РФ в области науки и техники; Лауреат премии им А.Н. Косыгина; Член Российской Инженерной Академии

Место работы: ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»;

Должность: ведущий научный сотрудник, доцент кафедры материаловедения;

Адрес: 115280, г. Москва, ул. Автозаводская, д. 16;

Электронная почта: [tarasvp@mail.ru](mailto:tarasvp@mail.ru);

Тел.: +7 (495)-276-32-72; 8-916-401-75-23

Подпись кандидата технических наук,

Тарасовского Вадима Павловича заверяю:

Учёный секретарь «Мосполитеха» И.И. Колтунов

Печать

