



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный
технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

ул. Молодогвардейская, 244,
гл. корпус, г. Самара, 443100
Тел.: (846) 278-43-11, факс (846) 278-44-00
E-mail: rector@samgtu.ru
ОКПО02068396, ОГРН1026301167683,
ИНН 6315800040, КПП 631601001

11.03.26 № 0110.05/400

На № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «СамГТУ»,
доктор технических наук,
доцент



Еремин
Антон Владимирович
марта 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Московских Дмитрия Олеговича
«Получение бинарных и многокомпонентных карбидов с использованием СВС,
высокоэнергетической механической обработки и искрового плазменного спекания»,
представленную на соискание учёной степени доктора технических наук по
специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность темы исследования

Современное развитие высокотехнологичных отраслей промышленности — авиационно-космической техники, ядерной энергетики, микроэлектроники и машиностроения — предъявляет беспрецедентные требования к функциональным и конструкционным материалам. Ключевым вызовом является необходимость эксплуатации изделий в экстремальных условиях: при температурах, превышающих 2000 °С, в агрессивных средах, под воздействием высоких механических нагрузок и ионизирующего излучения. В этой связи особую значимость приобретают ультравысокотемпературные керамические материалы на основе тугоплавких соединений, таких как карбид кремния (SiC), карбид бора (B₄C), а также многокомпонентные карбиды переходных металлов.

Традиционные материалы, включая бинарные карбиды (TiC, ZrC, TaC и др.), зачастую не могут в полной мере удовлетворить комплекс возросших требований из-за недостаточной жаростойкости, низкой трещиностойкости или склонности к высокотемпературной ползучести. В последние два десятилетия в мировом материаловедении сформировалась новая парадигма, связанная с созданием так называемых высокоэнтропийных материалов. Керамики на основе средне- и высокоэнтропийных карбидов (СЭК и ВЭК), такие как (Ta, Ti, Nb, Zr)C и (Ta, Ti, Nb, Zr, Hf)C, демонстрируют уникальное сочетание свойств: рекордную твердость, повышенную фазовую стабильность, низкую теплопроводность и исключительную стойкость к

окислению и ползучести, что делает их идеальными кандидатами для работы в экстремальных условиях. Однако синтез таких сложных соединений сопряжен с фундаментальными трудностями, связанными с неравномерностью распределения компонентов, фазовой сегрегацией и ограниченной термодинамической совместимостью.

Не менее важной задачей является совершенствование технологий получения «классических» керамик, таких как SiC и B₄C. Переход к наноструктурированным и композиционным материалам на их основе (SiC–Ti₃SiC₂, SiC–Si₃N₄, SiC–HfCN) открывает новые возможности для тонкой настройки структуры и достижения рекордных физико-механических характеристик.

Решение проблемы создания новых материалов неразрывно связано с разработкой эффективных методов их получения. В этом контексте исключительно перспективным является комплексное использование трех взаимодополняющих подходов: высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО), самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и искрового плазменного спекания (ИПС). ВЭМО позволяет не только измельчать и активировать компоненты на наноуровне, но и направленно формировать структуру реакционных частиц. СВС обеспечивает энергоэффективный и быстрый синтез целевых фаз. ИПС, в том числе его реакционная разновидность (РИПС), дает возможность консолидировать материалы с сохранением наноструктуры и достижением высокой плотности за минимальное время.

Несмотря на очевидные преимущества комбинированного подхода, до настоящего времени оставался нерешенным ряд фундаментальных и прикладных задач. К ним относятся: отсутствие систематических исследований по влиянию кинематических режимов ВЭМО на структуру и реакционную способность смесей; невыясненность механизмов «микроструктурной наследственности» при переходе от механообработанной шихты к продуктам СВС; ограниченная изученность процессов СВС и РИПС в низкоэзотермичных (Si–C, B–C) и многокомпонентных системах; недостаток данных о высокотемпературной ползучести, жаростойкости и радиационной стойкости новых высокоэнтропийных карбидных керамик.

Таким образом, актуальность диссертационного исследования обусловлена необходимостью решения крупной научно-технической проблемы — разработки научных основ и технологических подходов к получению нового поколения керамических материалов с экстремальными эксплуатационными свойствами. Работа направлена на установление фундаментальных закономерностей формирования структуры и фазового состава в процессах ВЭМО, СВС и ИПС/РИПС, а также на создание на этой основе конкурентоспособных отечественных материалов для авиакосмической, ядерной и других высокотехнологичных отраслей промышленности.

Структура и основное положение работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения. Список литературы содержит 446 источников. Общий объем диссертации составляет 300 страниц, включая 160 рисунков и 48 таблиц, а также 6 приложений.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, которая заключается в решении фундаментальной научно-технической проблемы — разработки научных основ и технологических подходов к созданию нового поколения тугоплавких керамических материалов, способных работать в экстремальных условиях высоких температур, механических нагрузок и агрессивных сред. Показано, что наиболее перспективным путем достижения этой цели является синергетическое сочетание методов

ВЭМО, СВС и ИПС, позволяющее управлять структурой материалов на всех этапах их получения — от наноразмерных прекурсоров до объемной керамики.

Сформулирована **цель работы**, заключающаяся в создании высокоплотных керамических материалов на основе SiC , B_4C , а также средне- и высокоэнтропийных карбидов $(\text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Zr})\text{C}$ и $(\text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Zr}, \text{X})\text{C}$ ($\text{X} = \text{Hf}, \text{Mo}, \text{W}$) с использованием комбинированного подхода ВЭМО-СВС-ИПС. Для достижения поставленной цели определены научные задачи, охватывающие весь технологический цикл: от установления закономерностей траекторий движения мелющих тел при ВЭМО и их влияния на структуру реакционных смесей до оптимизации параметров консолидации и комплексного исследования физико-механических, термических и эксплуатационных свойств полученной керамики.

В первой главе проведен всесторонний анализ современного состояния исследований в области получения тугоплавких керамических материалов, сфокусированный на трех ключевых технологических направлениях: СВС, ВЭМО и их комбинированном применении. Рассмотрены фундаментальные основы и классификация процессов СВС, включая безгазовое горение, реакции с участием жидкой фазы, фильтрационное горение и металлотермические реакции. Особое внимание уделено термодинамическим и кинетическим аспектам, определяющим возможность реализации самоподдерживающегося режима синтеза. Проанализированы современные подходы к интенсификации СВС-процессов, включая предварительную механическую активацию, использование внешних полей и химических добавок, что имеет критическое значение для низкокэзотермичных систем, таких как $\text{Si}-\text{C}$ и $\text{B}-\text{C}$.

Детально рассмотрены научные основы и технологические возможности ВЭМО как инструмента направленного формирования структуры и реакционной способности порошковых смесей. Систематизированы режимы механической обработки — от низкоэнергетического измельчения до механохимического синтеза, проанализировано влияние кинематических параметров планетарных мельниц на траектории движения мелющих тел и характер воздействия на обрабатываемый материал. Показано, что ключевым фактором, определяющим эффективность ВЭМО, является соотношение скоростей вращения барабанов и планетарного диска, которое задает доминирующий механизм обработки — истирание, ударное воздействие или центробежное вращение.

На основе анализа литературных данных выявлено, что, несмотря на значительный прогресс в области комбинированного применения ВЭМО и СВС, ряд фундаментальных вопросов остается нерешенным. В частности, недостаточно изучены закономерности формирования реакционноспособных гранул в хрупких системах $\text{Si}-\text{C}$ и $\text{B}-\text{C}$, отсутствуют систематические данные о механизмах фазообразования при СВС в многокомпонентных системах на основе тугоплавких металлов, а также о влиянии параметров предварительной механообработки на микроструктурную преемственность между исходными смесями и конечными продуктами горения. Не в полной мере раскрыты потенциальные возможности реакционного искрового плазменного спекания (РИПС) для одностадийного получения плотной керамики из механоактивированных прекурсоров.

Сформулирована необходимость разработки новых подходов к получению средне- и высокоэнтропийных карбидов, сочетающих тугоплавкость, высокую твердость, жаростойкость и сопротивление ползучести. Обоснована актуальность исследований, направленных на установление взаимосвязи между составом многокомпонентных

карбидов, их структурой и комплексом эксплуатационных характеристик, включая поведение в условиях высокотемпературного окисления и радиационного воздействия.

Проведенный анализ позволил определить ключевые направления диссертационного исследования, сформулировать его цель и поставить конкретные задачи, решение которых направлено на создание научных основ управления структурой и свойствами керамических материалов при их получении комбинированными методами ВЭМО, СВС и ИПС/РИПС.

Во второй главе представлены результаты комплексного экспериментального исследования влияния кинематических параметров ВЭМО на траектории движения мелющих тел, структурно-фазовые превращения и реакционную способность порошковых смесей в модельных системах Ni–Al, Ti–Si и Si–C. С использованием оригинальной методики высокоскоростной видеорегистрации процессов, протекающих внутри размольных барабанов планетарной центробежной мельницы, впервые экспериментально подтверждено существование трех характерных режимов движения мелющих тел в зависимости от параметра K — соотношения частот вращения барабанов и планетарного диска.

Установлено, что при значениях $K = 1,0–1,5$ реализуется каскадный режим, характеризующийся преобладанием процессов истирания и сдвига при максимальном количестве «застойных» шаров, создающих зоны интенсивного контактного трения. В диапазоне $K = 1,6–1,9$ доминирует водопадный режим с выраженным ударным воздействием, а при $K \geq 2,0$ наблюдается центробежный режим, при котором мелющие тела вращаются совместно со стенкой барабана, практически не участвуя в измельчении. Показано, что максимальная эффективность механической обработки достигается именно в каскадном режиме ($K = 1,0–1,5$), где формируются реакционные гранулы с размером областей когерентного рассеяния (ОКР) 10–40 нм. Для пластичных систем Ni–Al и Ti–Si образование слоистых композитных частиц происходит за счет механизмов холодной сварки и пластической деформации, тогда как в полностью хрупкой системе Si–C формирование реакционноспособных гранул обеспечивается интенсивным истиранием и внедрением частиц углерода в матрицу кремния без образования крупных агломератов.

Установлена прямая корреляция между режимами ВЭМО и температурой инициирования СВС. Для всех исследованных систем минимальные значения температуры самовоспламенения достигаются при $K = 1,5$. В системе Ni–Al температура инициирования снижается с 640 °C для исходной смеси до 350 °C после обработки. В системе Ti–Si зафиксировано снижение с 1320 °C до 680 °C, однако при $K = 1,5$ происходит частичный механохимический синтез Ti_5Si_3 (до 80 мас.%), что полностью подавляет возможность последующего инициирования СВС.

Наиболее значимые результаты получены для низкоэзотермичной системы Si–C. Показано, что каскадный режим ВЭМО ($K = 1,5$) позволяет снизить температуру инициирования самоподдерживающейся реакции до 1130 °C, что на 400 °C ниже, чем для неактивированной смеси. Установлено существование порогового времени обработки (15 мин при $K = 1,5$), необходимого для достижения реакционной способности, при этом дальнейшее увеличение длительности до 30–40 мин приводит к частичному синтезу SiC непосредственно в барабане мельницы и снижению активности смеси.

Центробежный режим ($K \geq 2,0$) во всех исследованных системах не обеспечивает значимых структурных изменений: морфология и фазовый состав порошковых смесей

остаются практически идентичными исходным, что свидетельствует об отсутствии эффективного механического воздействия на материал.

Полученные результаты позволили не только верифицировать теоретические представления о типах движения мелющих тел в планетарных мельницах, но и установить количественные критерии для выбора оптимальных режимов ВЭМО, обеспечивающих формирование высокорекреационных наноструктурированных частиц, пригодных для последующего использования в процессах СВС и реакционного искрового плазменного спекания. Выявленные закономерности легли в основу разработки подходов к целенаправленному управлению структурой и свойствами порошковых прекурсоров для получения широкого спектра керамических материалов.

В третьей главе представлены результаты систематического исследования закономерностей структурообразования и фазовых превращений в системе Si–C при различных режимах механической обработки и последующем СВС. Выбор карбида кремния в качестве модельного объекта обусловлен его уникальным сочетанием физико-химических свойств, широким спектром практических применений, а также принципиальными трудностями получения наноструктурированных порошков SiC традиционными методами из-за низкой экзотермичности реакции и ковалентного характера межатомных связей.

Детально исследована эволюция фазового состава, микроструктуры и удельной поверхности в процессах низкоэнергетической (НЭМО, 17G) и высокоэнергетической (ВЭМО, 90G) механической обработки смесей кремния с различными углеродными компонентами — графитом и сажей. Методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света установлено, что при НЭМО происходит последовательная аморфизация графита (уже после 10 мин обработки) и кремния (после 60–90 мин), однако образование фазы SiC не фиксируется даже при максимальной продолжительности обработки (180 мин). Размер областей когерентного рассеяния кремния закономерно уменьшается с 687 нм в исходном состоянии до 25 нм после 60 мин обработки, что подтверждает интенсивное измельчение и накопление дефектов кристаллической решетки.

Принципиально иная картина наблюдается при ВЭМО: уже после 20 мин обработки фиксируются первые признаки образования карбида кремния, а к 40 мин содержание SiC достигает 70–80 мас.%. При этом удельная поверхность смеси, достигающая максимума 160 м²/г после 2 мин обработки, затем снижается до 20 м²/г вследствие агломерации и синтеза целевой фазы. Таким образом, показана возможность дозированного управления степенью превращения в системе Si–C непосредственно в процессе механической обработки.

Ключевым результатом главы является установление эффекта микроструктурной наследственности при СВС. С помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии детально охарактеризована эволюция структуры реакционных гранул Si/C: от начального натирания углерода на поверхность частиц кремния (5 мин) через формирование наноструктурированных композитов (30 мин) до образования аморфных сферических агломератов с равномерным распределением компонентов (180 мин). Показано, что независимо от типа углеродного компонента (графит или сажа) и режима предварительной обработки, конечные продукты СВС представляют собой сферические частицы β-SiC размером 50–200 нм, практически полностью сохраняющие морфологию исходных реакционных гранул.

Для объяснения наблюдаемого эффекта проведен теоретический анализ кинетики процессов, протекающих в волне горения. Показано, что характерные времена капиллярной инфильтрации расплавленного кремния в нанопористую углеродную матрицу и диффузии углерода в расплаве составляют 10^{-8} – 10^{-7} с, что исключает возможность коалесценции капель жидкой фазы и обеспечивает сохранение исходной микроструктуры при переходе через жидкофазное состояние. Этот вывод имеет фундаментальное значение, поскольку демонстрирует возможность получения субмикронных и наноразмерных порошков SiC методом СВС при условии целенаправленного формирования структуры прекурсоров на стадии механической обработки.

Методом термического анализа в режиме теплового взрыва исследована кинетика инициирования самоподдерживающейся реакции в системе Si–C. Установлено, что предварительная НЭМО в течение 90 мин обеспечивает снижение критической температуры воспламенения примерно на 300 °С по сравнению с неактивированной смесью. На основе зависимости максимальной температуры горения от скорости нагрева по уравнению Киссинджера определена эффективная энергия активации процесса инициирования, составившая 195 кДж/моль. Сравнение с литературными данными (230–235 кДж/моль для неактивированных смесей) подтверждает, что механическая обработка обеспечивает снижение энергетического барьера реакции на 15–20% за счет формирования наноразмерных контактов между реагентами и накопления структурных дефектов.

Совокупность полученных результатов позволяет рассматривать механическую обработку не просто как вспомогательную операцию, а как эффективный инструмент целенаправленного формирования микроструктуры конечных СВС-продуктов, что открывает новые подходы к управлению синтезом тугоплавких соединений и созданию материалов с заданными характеристиками.

В четвертой главе представлены результаты систематического исследования процессов получения многокомпонентных карбидных систем, включая средне-энтропийный карбид (СЭК) состава $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$ и высокоэнтропийные карбиды (ВЭК) составов $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{X}_{0,2})\text{C}$, где X = Hf, Mo или W. Выбор указанных систем обусловлен их перспективностью в качестве материалов для экстремальных условий эксплуатации, а также необходимостью установления фундаментальных закономерностей влияния пятого легирующего элемента на структуру, фазообразование и свойства получаемых соединений.

Разработана и оптимизирована двухстадийная методология подготовки реакционных смесей, обеспечивающая формирование однородного распределения компонентов при минимальном загрязнении продуктами износа мелющей оснастки. На первой стадии в режиме низкоэнергетической механической обработки (НЭМО) при скорости вращения 347 об/мин ($K = 1,0$) в течение 120 мин формируются многокомпонентные слоистые частицы Ta–Ti–Nb–Zr–Hf с равномерным распределением всех пяти металлических элементов и толщиной индивидуальных слоев менее 100 нм. На второй стадии к полученному металлическому прекурзору добавляется графит, и смесь подвергается дополнительной обработке в течение 60 мин, что обеспечивает формирование реакционных гранул Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C с наследованием слоистой структуры и гомогенным распределением углерода.

Принципиально иной подход реализован с использованием ВЭМО при скорости вращения 694 об/мин. Показано, что обработка системы Ta–Ti–Nb–Zr–Hf в течение 90 мин приводит к формированию однофазного твердого раствора с объемно-центрированной

кубической (ОЦК) структурой — высокоэнтропийного сплава ВЭС-Hf. При добавлении углерода и ВЭМО в течение 60 мин реализуется механохимический синтез (МХС) высокоэнтропийного карбида $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой, при этом образующиеся частицы имеют овальную форму и узкое одномодальное распределение по размерам (40% частиц ≤ 1 мкм, 95% ≤ 10 мкм).

Впервые проведено систематическое исследование процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в многокомпонентных системах Ta-Ti-Nb-Zr-C и Ta-Ti-Nb-Zr-X-C ($X = \text{Hf, Mo, W}$). Установлено, что горение во всех исследованных системах протекает в одну стадию при температурах 1740–1995 °С, превышающих температуры плавления титана и циркония, однако характер фазо- и структурообразования существенно различается в зависимости от состава.

Для системы Ta-Ti-Nb-Zr-C , характеризующейся максимальной температурой горения (1995 °С), реализуется механизм с участием жидкой фазы, включающий плавление Ti и Zr, капиллярное растекание расплава и последующую кристаллизацию с формированием зерен СЭК размером 1–5 мкм. Введение гафния (система Ta-Ti-Nb-Zr-Hf-C) приводит к снижению температуры горения до 1740 °С и изменению механизма синтеза: горение протекает преимущественно в твердой фазе, а образующиеся зерна ВЭК-Hf практически идентичны по размерам исходным реакционным частицам (субмикронный диапазон). Для систем с молибденом и вольфрамом температуры горения составляют 1780 °С и 1760 °С соответственно.

Рентгеноструктурный анализ и электронная микроскопия подтвердили формирование во всех случаях однофазных твердых растворов с ГЦК-структурой и равномерным распределением металлических компонентов по объему частиц. Незначительные примеси оксидов HfO_2 и ZrO_2 , фиксируемые в СВС-порошках, связаны с частичным окислением высокорективных поверхностей при контакте с воздухом после синтеза.

Ключевым результатом главы является определение кинетических параметров процесса инициирования СВС в системе Ta-Ti-Nb-Zr-Hf-C . Методом термического анализа в режиме теплового взрыва установлено, что температура самовоспламенения составляет 760–790 °С, а эффективная энергия активации, рассчитанная по уравнению Киссинджера, равна 43 кДж/моль. Полученное значение существенно (в 2,5–5 раз) ниже энергий активации для бинарных систем металл–углерод, что объясняется синергетическим действием двух факторов: экстремальным измельчением и накоплением дефектов при предварительной ВЭМО, а также наличием даже небольшого количества легкоплавкой эвтектической жидкости, обеспечивающей ускоренный массоперенос в зоне реакции.

Проведенные исследования позволили не только оптимизировать режимы получения многокомпонентных карбидных порошков с заданными структурными характеристиками, но и заложить научные основы для понимания механизмов фазо- и структурообразования в сложных высокоэнтропийных системах, что имеет фундаментальное значение для дальнейшего развития данного класса материалов.

В пятой главе представлены результаты комплексного исследования процессов искрового плазменного спекания (ИПС) и его реакционной модификации (РИПС) применительно к широкому спектру керамических материалов на основе карбида кремния, карбида бора, а также композиционных систем $\text{SiC-Ti}_3\text{SiC}_2$, $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и SiC-HfCN . Систематически проанализировано влияние параметров консолидации (температура,

давление, скорость нагрева, время выдержки) и характеристик исходных порошков (морфология, удельная поверхность, фазовый состав) на кинетику уплотнения, микроструктуру и физико-механические свойства получаемых материалов.

Проведен детальный анализ кинетики ИПС для пяти типов порошков SiC, полученных различными СВС-методами и различающихся морфологией и удельной поверхностью: SiC_T (с использованием тефлона, 4 м²/г), SiC_{НЭМО} (после низкоэнергетической обработки, 20 м²/г), SiC_N (в атмосфере азота, 17 м²/г), SiC_R (карботермический из SiO₂-Mg-C, 145 м²/г) и коммерческий субмикронный порошок SiC_{ком} (20 м²/г). Установлено, что независимо от типа порошка кривые усадки демонстрируют две характерные стадии: интенсивную консолидацию в процессе предварительного нагрева и замедленное уплотнение при изотермической выдержке. Наилучшую спекаемость продемонстрировал порошок SiC_R, обладающий максимальной удельной поверхностью, что позволило достичь относительной плотности более 90% уже при 1800 °С. Оптимизация параметров ИПС (2000 °С, 90 МПа, 10 мин) обеспечила получение практически беспористой керамики SiC (пористость менее 1%) с твердостью 24 ГПа, модулем упругости 450 ГПа и трещиностойкостью до 5 МПа·м^{1/2}, что соответствует уровню лучших мировых аналогов.

Принципиально важные результаты получены при исследовании реакционного искрового плазменного спекания (РИПС) низкоэкзотермических систем Si-C и B-C. Впервые экспериментально показано, что при РИПС реакционных частиц Si/C, полученных после 15 мин НЭМО, экзотермическое взаимодействие кремния с углеродом инициируется при температуре 1150 °С и протекает в течение примерно 20 с, что позволяет совместить синтез карбида кремния и его консолидацию в одном технологическом цикле. Установлено, что критически важным фактором для инициирования реакции является высокая скорость нагрева (≥ 200 °С/мин). Полученная РИПС-керамика SiC характеризуется твердостью 24 ГПа и трещиностойкостью 5 МПа·м^{1/2}, что сопоставимо с материалами, изготовленными традиционным двухстадийным методом (СВС + ИПС). Выявлена проблема разрушения графитовой оснастки при РИПС, связанная с интенсивным газовыделением (СО) в момент протекания реакции, и предложен способ ее решения путем приложения максимального давления прессования непосредственно в момент протекания СВС.

Для системы В-С впервые реализован одностадийный синтез и консолидация карбида бора методом РИПС из реакционных частиц В/С, полученных ВЭМО различной продолжительности. Установлено, что ВЭМО в течение 10 мин обеспечивает снижение температуры инициирования реакции до 1200 °С, тогда как неактивированная смесь В+С не способна к самоподдерживающемуся взаимодействию. Показано, что продолжительность предварительной ВЭМО является эффективным инструментом управления микроструктурой конечной керамики: при увеличении времени обработки с 5 до 15 мин средний размер зерен В₄С снижается с 50 мкм (для неактивированной смеси) до 3–6 мкм. Полученная керамика В₄С характеризуется высокой твердостью (до 36 ГПа) и трещиностойкостью (4,5 МПа·м^{1/2}), что соответствует лучшим литературным данным для материалов, полученных традиционными методами спекания.

Систематически исследованы процессы получения и свойства композиционных материалов на основе SiC. Для системы SiC-Ti₃SiC₂ установлено, что оптимальное содержание МАХ-фазы (15 мас.%) и температура спекания 1600–1700 °С обеспечивают формирование практически беспористой керамики (относительная плотность до 97,8%). Показано, что МАХ-фаза Ti₃SiC₂ образуется по границам зерен SiC in-situ в процессе

спекания по многостадийному механизму, включающему образование промежуточных фаз TiC и силицидов титана. Присутствие пластичной МАХ-фазы способствует повышению трещиностойкости за счет рассеяния энергии трещин на межфазных границах и локальной пластической деформации.

Для системы SiC–Si₃N₄ выявлена принципиальная проблема термодинамической нестабильности нитрида кремния в условиях ИПС (вакуум, T ≥ 1600 °C), приводящая к его разложению с образованием свободного кремния. Разработан подход к стабилизации Si₃N₄ путем введения оксидных добавок Y₂O₃ и Al₂O₃. Полученные композиты характеризуются относительной плотностью более 99%, твердостью 21,7 ГПа и трещиностойкостью 4,7–5,6 МПа·м^{1/2}. Важным практическим результатом является возможность регулирования электрического сопротивления материала вблизи перколяционного порога путем изменения соотношения SiC/Si₃N₄, что открывает перспективы для использования в функциональных устройствах, включая детекторные системы.

В системе SiC–HfCN впервые показано, что введение 10–20 мас.% SiC позволяет снизить температуру консолидации карбонитрида гафния на 200 °C (с 2000 °C до 1800 °C) и почти вдвое уменьшить удельный вес композита при сохранении высоких механических характеристик (твердость ~20 ГПа, трещиностойкость ~5,1 МПа·м^{1/2}). Методом РФА и ЭДС-картирования подтверждено равномерное распределение фаз и отсутствие нежелательных примесей в полученных композитах.

Совокупность представленных в главе результатов демонстрирует, что переход от традиционного ИПС к РИПС открывает дополнительные возможности для снижения температур консолидации, сокращения технологического цикла и управления структурой и свойствами керамических материалов. Полученные данные позволили не только углубить понимание механизмов спекания в различных системах, но и предложить практические рекомендации по выбору оптимальных режимов и составов для получения высокоплотных и высокопрочных керамик с заданными эксплуатационными характеристиками

В шестой главе представлены результаты комплексного исследования структуры, фазового состава и комплекса эксплуатационных свойств высокоэнтропийных карбидных керамик, полученных методом искрового плазменного спекания СВС-порошков составов (Ta_{0,25}Ti_{0,25}Nb_{0,25}Zr_{0,25})C и (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}X_{0,2})C, где X = Hf, Mo или W. Систематически исследовано влияние пятого легирующего элемента на спекаемость, микроструктуру, механические свойства, высокотемпературную ползучесть, жаростойкость и радиационную стойкость получаемых материалов.

Показано, что ИПС при 2000 °C, 50 МПа и выдержке 10 мин обеспечивает формирование высокоплотной керамики с относительной плотностью 96–99% и однородной микроструктурой со средним размером зерна 2–5 мкм. Рентгеноструктурный анализ подтвердил сохранение однофазных твердых растворов с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой во всех исследованных составах. Установлено, что тип пятого элемента существенно влияет на микроструктуру и распределение примесных оксидных фаз: для СЭК и ВЭК–Hf характерны субмикронные оксидные включения, тогда как в ВЭК–Mo и ВЭК–W присутствуют более крупные (до 10 мкм) удлиненные частицы. Несмотря на это, ЭДС-картирование подтвердило равномерное распределение всех металлических компонентов в карбидной матрице.

Механические испытания выявили высокий уровень свойств полученных материалов: твердость по Виккерсу составляет 17,8–22,1 ГПа (максимальное значение 22,1 ГПа для ВЭК–Hf), трещиностойкость — 4,8–5,8 МПа·м^{1/2}, прочность на сжатие

достигает 2316–2880 МПа (максимум 2880 МПа также для ВЭК-Hf), модуль упругости — 314–406 ГПа. Полученные значения существенно превосходят характеристики традиционных бинарных карбидов и находятся на уровне лучших мировых достижений для высокоэнтропийных керамик.

Впервые проведено систематическое исследование высокотемпературной ползучести керамики ВЭК-Hf в интервале температур 1400–1600 °С при напряжениях 150–300 МПа. Установлено, что скорости установившейся ползучести составляют 10^{-8} – 10^{-9} с⁻¹, что на 1–2 порядка ниже, чем у традиционных бинарных карбидов тугоплавких металлов при аналогичных условиях. Показатель степени при напряжении n находится в диапазоне 2–3, а энергия активации ползучести Q составляет 170–200 кДж/моль, что свидетельствует о сложном механизме деформации. На основе количественного анализа вкладов различных механизмов установлено, что основным является дислокационное скольжение, доля которого достигает 90% для образца с меньшим размером зерна (НТ2000). Методом просвечивающей электронной микроскопии в двухлучевом режиме впервые для высокоэнтропийных карбидов идентифицирована активная система скольжения $a/2\langle 0\bar{1}1 \rangle \{111\}$, характерная для карбидов со структурой NaCl, и определены векторы Бюргерса дислокаций.

Детально исследована жаростойкость полученных материалов в условиях неизотермического (до 1200 °С) и изотермического (1200 °С, 120 мин) окисления на воздухе. Установлено, что введение гафния в состав СЭК обеспечивает повышение температуры начала окисления на 110 °С (с 470 до 615 °С) и расширение температурного интервала интенсивного окисления на 345 °С. ВЭК-Hf демонстрирует минимальный прирост массы при изотермическом окислении (17,5 мг/см²), тогда как для СЭК эта величина составляет 36,3 мг/см². Анализ кинетики окисления показал, что для СЭК характерен переход от линейного к логарифмическому закону, для ВЭК-Hf и ВЭК-Мо процесс описывается степенным законом ($n=3$), а для ВЭК-W — переходом от параболического к линейному закону, что связано с летучестью WO₃ и разрушением защитного барьера.

Методом рентгенофазового анализа продуктов окисления при различных температурах впервые установлен многостадийный механизм окисления ВЭК-Hf. Показано, что именно формирование Ta₂Hf₆O₁₇ играет ключевую роль в обеспечении высокой жаростойкости ВЭК-Hf, создавая эффективный диффузионный барьер для кислорода.

Впервые проведены испытания радиационной стойкости керамики ВЭК-Hf при облучении ионами гелия He²⁺ с энергией 40 кэВ в диапазоне доз (1–3) · 10¹⁷ см⁻². В сравнении с карбидом циркония, который демонстрирует радиационное распухание (увеличение параметра решетки), для ВЭК-Hf не зафиксировано изменения фазового состава и смещения дифракционных линий основной фазы, что подтверждает его структурную стабильность при радиационном воздействии. Полученные результаты в совокупности с высокими механическими характеристиками позволяют рассматривать ВЭК-Hf как перспективный материал для использования в ядерных реакторах IV поколения, в частности, в качестве компонента защитных покрытий микротвэлов.

Совокупность представленных в главе результатов демонстрирует, что высокоэнтропийные карбиды, особенно композиция ВЭК-Hf, обладают уникальным сочетанием высокой твердости, трещиностойкости, сопротивления ползучести,

жаростойкости и радиационной стойкости, существенно превосходящим традиционные бинарные карбиды тугоплавких металлов. Установленные закономерности «состав — структура — свойство» создают научную основу для целенаправленного проектирования новых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для работы в экстремальных условиях высоких температур, механических нагрузок и радиационного воздействия.

В заключении обобщены основные результаты диссертационной работы. Экспериментально установлено, что кинематический параметр K является ключевым фактором управления структурой и реакционной способностью порошковых смесей при высокоэнергетической механической обработке: каскадный режим ($K = 1,0-1,5$) обеспечивает формирование наноструктурированных реакционных гранул и снижение температуры иницирования СВС в системе Si-C до 1130 °C.

Выявлен фундаментальный эффект микроструктурной наследственности при СВС в системе Si-C: структура реакционных гранул размером 50–200 нм полностью сохраняется в продуктах горения благодаря сверхбыстрой кинетике капиллярного растекания и диффузии ($10^{-8}-10^{-7}$ с). Установлены механизмы фазообразования в многокомпонентных карбидных системах: для Ta-Ti-Nb-Zr-C характерен жидкофазный синтез с формированием зерен 1–5 мкм, тогда как введение гафния обеспечивает твердофазный механизм с сохранением субмикронной структуры.

Оптимизация параметров ИПС позволила получить практически беспористую керамику SiC с твердостью 24 ГПа, модулем упругости 450 ГПа и трещиностойкостью до 5 МПа·м^{1/2}. Впервые реализован одностадийный синтез и консолидация керамик SiC и В₄C методом реакционного искрового плазменного спекания, при этом для В₄C достигнуты твердость 36 ГПа и трещиностойкость 4,5 МПа·м^{1/2}.

Исследование высокоэнтропийной керамики ВЭК-Hf выявило ее исключительную стойкость к ползучести (скорости деформации $10^{-8}-10^{-9}$ с⁻¹, что на 1–2 порядка ниже бинарных аналогов), высокую жаростойкость (минимальный прирост массы 17,5 мг/см² при 1200 °C) и радиационную стабильность. Установлен многостадийный механизм окисления с образованием защитного слоя Ta₂Hf₆O₁₇, идентифицирована активная система дислокационного скольжения $a/2\langle 0\bar{1}1 \rangle\{111\}$.

Практическая значимость подтверждена разработкой технологической инструкции на производство субмикронного порошка SiC, внедрением результатов на предприятиях НПФ «Керамика» и ООО «Активатор», а также рекомендацией керамики ВЭК-Hf для использования в АО «НИИ НПО «ЛУЧ» в перспективных ядерных и космических разработках.

В приложениях приведены разработанная технологическая инструкция ТИ 08-263801-2025 на процесс производства субмикронного СВС-порошка карбида кремния, а также акты стендовых испытаний и внедрения результатов диссертационной работы. Представленные документы подтверждают практическую реализацию разработанных технологий на предприятиях НПФ «Керамика» и ООО Машиностроительный Завод «Активатор». Приложения включают акты об использовании научных результатов и рекомендации по применению высокоэнтропийной карбидной керамики в АО «НИИ НПО «ЛУЧ».

Обоснованность и достоверность полученных результатов, сформулированных научных положений и выводов, приведенных в диссертационной работе, не вызывает

сомнений, поскольку обеспечивается большим объемом экспериментальных данных, не противоречащих независимым литературным источникам, и использованием комплекса современных физико-химических методов анализа.

Научная новизна работы заключается в установлении ряда ранее неизвестных закономерностей. Впервые экспериментально определены режимы ВЭМО, обеспечивающие формирование наноструктурированных реакционных гранул, и показан эффект «микроструктурной наследственности», при котором структура исходной шихты сохраняется в продуктах СВС благодаря сверхбыстрой кинетике капиллярного растекания и диффузии. Раскрыты механизмы фазообразования в низкоэкзотермичных системах Si–C и B–C, а также в многокомпонентных карбидных системах, где показана возможность реализации твердофазного механизма горения с сохранением субмикронной структуры зерен. Установлены кинетические модели и стадийность процессов высокотемпературного окисления, определяющие роль сложных оксидов, таких как Ta₂Hf₆O₁₇, в формировании защитных барьеров. Выявлены и количественно описаны механизмы высокотемпературной ползучести высокоэнтропийной керамики, включая идентификацию активной системы дислокационного скольжения.

Практическая значимость работы подтверждена разработкой и внедрением конкретных технологических решений. Созданы и запатентованы способы получения субмикронных порошков SiC и нанокерамики на их основе. Разработанная технологическая инструкция позволила выпустить опытную партию керамических вставок для абразивоструйных сопел, ресурс которых увеличен на 63% по сравнению с серийными аналогами. Результаты внедрены в производственный процесс на НПФ «Керамика» и ООО «Активатор». Высокоэнтропийная керамика (Ta, Ti, Nb, Zr, Hf)C, обладающая уникальной комбинацией жаростойкости, радиационной стойкости и сопротивления ползучести, рекомендована к использованию в АО «НИИ НПО «ЛУЧ» для перспективных ядерных и космических технологий.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты диссертационного исследования Московских Д.О. имеют широкую область применения и рекомендуются к использованию на предприятиях авиакосмической, атомной, машиностроительной, химической, электронной и оборонной отраслей промышленности Российской Федерации.

Высокоплотная керамика SiC, а также композиционные материалы SiC–Si₃N₄ и SiC–HfCN представляют интерес для предприятий авиационно-космического комплекса. В частности, АО «Композит» (Королев), ПАО «ОДК-Кузнецов» (Самара), АО «ОДК-Авиадвигатель» (Пермь), а также организации ГК «Роскосмос» (АО «НПО Энергомаш», АО «ГКНПЦ им. М.В. Хруничева») могут использовать разработанные материалы для изготовления неохлаждаемых насадок жидкостных ракетных двигателей, термонагруженных узлов перспективных авиационных двигателей и элементов термозащиты космических аппаратов, работающих при температурах до 1600 °С.

Высокоэнтропийная керамика ВЭК-Hf, прошедшая испытания на радиационную стойкость уже рекомендована к использованию в АО «НИИ НПО «ЛУЧ» (Подольск) для перспективных ядерных и космических технологий, в частности, в качестве компонента защитных покрытий микротвэлов для реакторов IV поколения. Технология получения карбида бора В₄C может быть востребована в АО «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара» для создания поглощающих материалов систем управления и защиты ядерных реакторов, в АО

«ОКБМ Африкантов» (Нижний Новгород) для компонентов активных зон реакторов на быстрых нейтронах, а также в ИТЭР-Центре (Москва) для создания диагностических защитных модулей термоядерного реактора.

Технология СВС-синтеза субмикронного порошка SiC представляет интерес для производителей нанопорошков, таких как ООО «ИнХимСинтез» (Москва). Предприятия нефтегазового сектора и химической промышленности (ПАО «Газпром», ПАО «Лукойл», АО «Щекиноазот», АО «Фосагро») могут применять разработанные материалы для изготовления износостойких уплотнений, подшипников, сопел и теплообменников, устойчивых к воздействию агрессивных сред.

Композиционные материалы SiC-Si₃N₄ с регулируемым электрическим сопротивлением перспективны для создания детекторных систем в НИЦ «Курчатовский институт» и ЦЕРН, а также для разработки силовых полупроводниковых приборов на предприятиях электронной промышленности, таких как ПАО «Светлана» (Санкт-Петербург) и АО «Группа Кремний ЭЛ» (Брянск). Производители светодиодной продукции могут использовать SiC в качестве теплоотводящих подложек и компонентов систем терморегулирования.

Высокая твердость и низкая плотность керамики В₄С определяют ее применение в системах индивидуальной бронезащиты и бронирования легкой техники, что представляет интерес для ведущих организаций оборонной промышленности — АО «НИИ Стали» (Москва), АО «Цнииточмаш» (Подольск), АО «НЭВЗ-Керамикс» (Новосибирск), «Вириал» (Санкт-Петербург), НПП «КлАСС» (Москва) и НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» (Санкт-Петербург). Разработанные технологии получения субмикронных порошков и высокоплотной керамики соответствуют актуальным потребностям российского высокотехнологичного машиностроения в импортозамещении и создании материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Публикации и апробации основных положений работы

Основные научные результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в 50 работах, среди которых 26 статей в журналах из перечня ВАК и Scopus, 24 тезиса в сборниках конференций. Получено 2 патента РФ и зарегистрировано 1 ноу-хау.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертационным работам

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертационным работам. Проведен подробный литературный анализ, правильно определены цели и задачи исследования. Экспериментальные результаты представлены четко, как в виде графиков и фотографий структур, так и текста, их описывающего. Работа написана ясным языком, хорошо иллюстрирована. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу. Материалы диссертации опубликованы в достаточной степени. Самостоятельный вклад автора в работу весом и очевиден.

Соответствие диссертации научной специальности

Диссертационная работа Московских Д.О. соответствует паспорту научной специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы (отрасль науки – технические) по направлениям исследований:

1. Изучение закономерностей физико-механических, физико-химических процессов получения дисперсных систем в виде частиц и волокон из материалов на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, углеродных и других соединений. Создание технологии получения этих материалов и оборудования. Термодинамика

и кинетика взаимодействия и фазовых превращений в порошковых материалах. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов.

2. Исследование и моделирование физико-химических процессов получения полуфабрикатов и изделий из порошковых, композиционных материалов с металлической, углеродной, керамической матрицей и армирующими компонентами различной неорганической природы, разработка оборудования и технологий.

4. Теоретические и экспериментальные исследования процессов взаимодействия потоков заряженных и нейтральных частиц с поверхностью материалов и композитов. Получение новых материалов с высокими физикомеханическими и физико-химическими характеристиками методами высокоэнергетической консолидации с помощью потоков заряженных и нейтральных частиц. Разработка технологии и оборудования.

5. Изучение структуры и свойств порошковых, композиционных материалов, покрытий и модифицированных слоев на полуфабрикатах и изделиях, исследование процессов направленной кристаллизации изделий из порошковых и композиционных материалов, разработка технологий и оборудования

6. Разработка и совершенствование технологических процессов производства, контроля и сертификации полуфабрикатов и изделий различного назначения из порошковых и композиционных материалов, а также материалов и изделий с покрытиями и модифицированными слоями.

Замечания по диссертационной работе:

1. В работе показана эффективность двухстадийной подготовки реакционных смесей для синтеза ВЭК. Однако для масштабирования технологии было бы полезно оценить производительность и себестоимость данного процесса по сравнению с прямым механохимическим синтезом.
2. В разделе 5.2.2 для определения K_{1C} используется метод индентирования. Автор приводит целых 5 формул для расчета и получает разброс значений от 3,05 до 5,25 МПа·м^{1/2}. Хотя использование нескольких формул является хорошей практикой, в выводах приводится единое значение (например, до 5 МПа·м^{1/2}). Следовало бы указать, по какой именно методике было получено итоговое значение или как именно был определен усредненный показатель. Это повысило бы воспроизводимость результатов для других исследователей.
3. При обсуждении композитов SiC-Ti₃SiC₂ было бы полезно привести микрофотографии, демонстрирующие взаимодействие трещины с частицами МАХ-фазы (например, отклонение трещины, "выдергивание" зерен), чтобы наглядно подтвердить заявленные механизмы повышения трещиностойкости.
4. Вызывает вопрос необходимость и обоснованность исследования высокотемпературной ползучести для полученных керамик без привязки к конкретному сценарию их применения. Для многих практических задач (например, абразивные сопла, элементы футеровки) более критичными являются испытания на термостойкость, абразивный износ или абляцию, которые в работе не представлены.

Заключение

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Московских Д.О., которая выполнена на высоком научном уровне. Цели и задачи

достигнуты, научная и практическая значимость не вызывает сомнений. Положения, выносимые на защиту, экспериментально доказаны.

Диссертационная работа по теме: «Получение бинарных и многокомпонентных карбидов с использованием СВС, высокоэнергетической механической обработки и искрового плазменного спекания» соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСИС», а ее автор, Московских Дмитрий Олегович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Отзыв составлен и принят на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Московских Д.О. на заседании кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» (протокол № 6 от 03 марта 2026 г.).

Авторы отзыва дают согласие на обработку своих персональных данных.

Заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», профессор, доктор физико-математических наук
(01.04.17. Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва)
Телефон: (846)242-28-89. E-mail: egundor@yandex.ru


Амосов
Александр Петрович

Ученый секретарь кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», доцент, кандидат технических наук
(01.04.07. Физика конденсированного состояния)
Телефон: (846)242-28-89.
E-mail: e.morozova2012@mail.ru


Морозова
Елена Александровна

Подписи А.П. Амосова и Е.А. Морозовой заверяю.
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»
доктор технических наук



Малиновская
Юлия Александровна

« 11 » марта 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»).

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, главный корпус.

Тел.: 8 (846) 278-43-11, Факс: (846) 278-44-00, E-mail: rector@samgr.ru, официальный сайт: <https://samgtu.ru/>