



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

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор -
проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет»,
доктор технических наук, профессор


М. В. Носенко



2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о научно-практической ценности диссертации

Воротыло Степана

на тему: «Создание жаростойких керамико-матричных композиционных материалов с иерархической структурой в кремнийсодержащих системах Ta-Si-C, Mo-Hf-Si-B, Zr-Ta-Si-B»

на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 05.16.06 - «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Актуальность темы

Расширение температурного интервала эксплуатации ответственных узлов энергонагруженных машин требует разработки новых материалов и покрытий, обеспечивающих оптимальное сочетание механических, теплофизических и химических свойств. Такие материалы должны обладать высокой твердостью, трещиностойкостью, теплопроводностью, низким коэффициентом трения, повышенной стойкостью к окислению и коррозии в широком интервале температур, иметь фазовую стабильность и сопротивление ползучести при повышенных температурах. В последние годы предложены новые подходы для комплексного повышения эксплуатационных свойств сверхвысокотемпературных

композиционных материалов (СВТКМ) с помощью армирования керамики на основе тугоплавких карбидов, боридов и нитридов переходных металлов дискретными углеродными волокнами ($C_{\text{волокно}}$), нановолокнами карбида кремния ($SiC_{\text{нв}}$), а также формирования иерархических и градиентных структур, в том числе твердых растворов с концентрационными градиентами внутри отдельных зерен. Однако применение подобных материалов сдерживается недостатками известных способов порошковой металлургии: требованием высокой химической чистоты исходных порошков; трудностью получения беспористых изделий; длительностью технологического цикла и большими энергозатратами. Кроме того, ряд проблем технического характера (в первую очередь агрегация малых добавок) возникает при армировании композиционной керамики нановолокнами.

Актуальность диссертационной работы заключается в разработке способов получения новых дискретно-армированных и иерархически-структурированных керамико-матричных композиционных материалов в системах $TaSi_2-SiC$, $ZrB_2-TaB_2-TaSi_2$, $MoSi_2-HfB_2-MoB$. Автором показано, что при СВС в кремнийсодержащих реакционных смесях $Ta-Si-C$, $Ta-Si-C-C_2F_4$, $Mo-Hf-Si-B$, $Zr-Ta-Si-B$ возможно протекание вторичных химических превращений в зонах догорания и структурообразования. Данные вторичные превращения приводят к формированию иерархически-структурированных высокотемпературных керамических композитов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Предложенные Воротыло С. новые научные положения строго аргументированы, обоснованы как теоретически, так и подтверждены практически и экспериментально. Приведенные достоверные научные результаты могут быть использованы для решения многих научных и прикладных задач. Диссертационная работа Воротыло С. на тему: «Создание жаростойких керамико-матричных композиционных материалов с иерархической структурой в кремнийсодержащих системах $Ta-Si-C$, $Mo-Hf-Si-B$, $Zr-Ta-Si-B$ » посвящена вышеуказанной проблематике, её постановка отражает мировые тенденции в области разработки методов получения СВТКМ. В представленной работе проанализированы закономерности формирования иерархических микроструктур в волнах горения кремнийсодержащих смесей $Ta-Si-C$, $Mo-Hf-Si-B$, $Zr-Ta-Si-B$ в результате протекания вторичных реакций в зоне догорания, что ведет к появлению вторичных наноразмерных выделений вокруг первичных субмикронных зерен. Проанализирована роль содержания тефлона, диаметра прессовок реакционных смесей и введения металлического катализатора (тантала) на процесс *in situ* формирования нановолокон карбида кремния $SiC_{\text{нв}}$ в волне горения смесей $Si-C-Ta-C_2F_4$ и $Si-C-Ta-C_2F_4-C_{\text{волокна}}$. Показано благотворное влияние иерархической организации керамик $MoSi_2-HfB_2-MoB$ и $ZrB_2-TaB_2-TaSi_2$ на их механические свойства и стойкость к окислению при статическом окислении и в условиях газодинамических испытаний (ГДИ). Актуальность работы подтверждается выполнением ее в

рамках календарных планов проектов Российского научного фонда № 14-19-00273 и № 19-19-00117, а также государственных заданий Минобрнауки России в сфере науки № 11.1207.2017/ПЧ и № 0718-2020-0014 и гранта К2-2018-013 в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров «5-100».

Структура и основное содержание диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Диссертация изложена на 270 страницах, содержит 27 таблиц, 68 рисунков. Список использованной литературы содержит 435 источников.

Во введении дана общая характеристика работы: ее актуальность, основные цели и задачи, научная и практическая значимость полученных результатов, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой аналитический обзор литературы, проведен анализ научно-технической литературы, в котором рассмотрены возможные тугоплавкие соединения, выступающие в качестве основы СВТКМ, такие как бориды и силициды переходных металлов, а также карбид кремния. Проведен обзор методов получения порошков боридов и силицидных переходных металлов, а также карбида кремния. Показано, что наиболее производительным методом получения композиционных керамических порошков является метод СВС, в том числе при использовании энергетических добавок и механического активирования смесей. Рассмотрено влияние легирующих добавок силицидов переходных металлов на спекаемость и свойства СВТКМ. Показано благоприятное влияние легирования на окислительную стойкость керамики за счет формирования боросиликатной окалины. По результатам литературного обзора сделан вывод о том, что достичь увеличения механических и эксплуатационных свойств СВТКМ можно за счет формирования в процессе синтеза керамики иерархических структур, в том числе метастабильных. Метод СВС представляет широкие возможности для получения структур такого рода в силу высоких темпов нагрева и охлаждения, а также локализации процессов вторичного фазообразования за фронтом горения. Проведенный литературный обзор, безусловно, свидетельствует о высокой эрудиции диссертанта и его детальном знакомстве не только с отечественной, но и с иностранной литературой по обсуждаемым проблемам.

Во второй главе описаны используемые в работе исходные материалы и их основные характеристики, методы получения реакционных смесей (смешение в ШВМ и механическая активация в планетарной центробежной мельнице), а также методики получения СВС-

продуктов, гетерофазных порошковых полуфабрикатов и консолидированных керамик. Автором описаны методики экспериментальных исследований теплоты сгорания, температуры (T_r) и скорости горения (U_r) реакционных смесей; методы изучения стадийности структурообразования в волне горения, в том числе метод остановленного фронта горения (ОФГ) и динамического рентгеноструктурного фазового анализа (ДРФА); методика определения гранулометрического состава гетерофазных порошковых полуфабрикатов полученных размолом СВС-продуктов; методики изучения фазового состава и микроструктуры получаемых материалов, в том числе сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурный фазовый анализ; методики определения механических свойств спеченных керамик (твердости, трещиностойкости, прочности при трехточечном изгибе) и их теплофизических характеристик (теплопроводность, температуропроводность); методики определения стойкости консолидированных керамик к окислению в статических и динамических условиях. Кроме того, подробно описана методика магнетронного напыления с использованием композиционных СВС-мишеней (катодов) и аттестации высокотемпературных триботехнических покрытий Ta-Si-C и Ta-Si-C-N.

В третьей главе представлены результаты исследования процесса горения и механизмов структурообразования продуктов горения в смесях Si-C-Ta, Si-C-Ta-C₂F₄ и Si-C-Ta-C₂F₄-C_{волокна}. Исследованы макрокинетические параметры горения МА смесей (Ta + 2Si) + X(Si+C), где X = 0, 30, 50, 70 вес.%. В волне горения смесей Ta-Si-C установлена следующая последовательность химических превращений: $Ta + Si + C \rightarrow Ta + Si_{\text{расплав}} + C + TaC + SiC \rightarrow Ta + SiC + TaC + Ta_5Si_2 + TaSi_2 \rightarrow TaSi_2 + SiC$. Образование TaSi₂ и SiC происходит в несколько стадий: в зоне горения из расплава на основе кремния кристаллизуются первичные кристаллы TaSi₂ и SiC размером до 4 мкм, вокруг которых в зонах догорания и вторичного структурообразования образуются зерна этих же фаз размером 20-100 нм. Впервые показана возможность синтеза в режиме горения композитов, дискретно-армированных углеродными волокнами и *in situ* нановолокнами SiC_{нв} при горении реакционных смесей Si-C-Ta-C₂F₄-C_{волокна}. Отмечена важная роль добавок тантала, как катализатора роста *in situ* нановолокон по механизму пар-жидкость-кристалл, что подтверждается формированием наночастиц TaSi₂ на вершине карбидокремниевых нановолокон. Нановолокна SiC_{нв} имеют длину 15-20 мкм, диаметр 15-40 нм. Исследование индивидуальных SiC_{нв} методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) показало отсутствие кристаллических дефектов на границе раздела между наночастицей TaSi₂ и SiC_{нв} (~6% мисфит кристаллических решёток). Оптимальная температура горения для роста нановолокон SiC_{нв} составила 1400 °С при соотношении C₂F₄:C = 2. Размолом СВС-продуктов были получены гетерофазные микропорошки размером 5-20 мкм, которые использовались в технологии горячего прессования для получения образцов СВТКМ.

В четвертой главе приведены результаты исследований особенностей горения смесей в системе Mo–Hf–Si–B. Показано, что при нагреве смесей Mo–Si–B и Mo–Hf–Si–B выше 140 °C происходит саморазогрев в результате окисления молибдена. В смесях Mo–Si–B температура и скорость горения остаются неизменными в интервале температур подогрева $T_0=130\text{--}530$ °C. Методом ОФГ и динамического РФА изучена стадийность фазо- и структурообразования в волне горения смесей Mo–Hf–Si–B. Окисление бора адсорбированным кислородом приводит к образованию летучего соединения B_2O_2 , который хемосорбируется на поверхности молибдена и гафния с образованием боридов. В случае MoB также осуществляется газофазный перенос летучего субокисла MoO_3 к поверхности бора с образованием боридов молибдена.

В зоне горения образуется кремниевый расплав, в котором растворяется бор, молибден и гафний по механизму реакционной диффузии с последующей кристаллизацией из расплава боридов и силицидов молибдена и гафния. В зоне догорания и вторичного структурообразования формируются зерна $MoSi_2$ размером до 15 мкм, окруженные прослойками, состоящими из округлых зерен MoB размером 2–4 мкм и игольчатых зерен HfB_2 (длина 0,2 – 1,5 мкм). Таким образом, в волне горения образуется двухуровневая структура керамики. Размолотые СВС-продукты были получены гетерофазные микропорошки размером 5–20 мкм, которые использовались в технологии горячего прессования для получения образцов СВТКМ.

В пятой главе проведены исследования макрокинетических особенностей горения смесей в системе Zr–Ta–Si–B. Зависимости температуры (T_r) и скорости горения (U_r) от температуры подогрева (T_0) имеют линейный характер. Повышение T_0 от 25 до 530 °C привело к росту T_r от 1945 до 2400 °C и U_r от 1 до 4,1 см/с. Эффективная энергия активации горения при этом составила 248 кДж/моль. Также изучена последовательность химических и структурных превращений. В зоне прогрева происходит окисление бора адсорбированным кислородом с образованием летучего субокисла B_2O_2 , который хемосорбируется на поверхности частиц тантала и циркония с образованием диборидов. В зоне горения происходит образование расплава на основе кремния и частичное растворение в нем циркония, бора и тантала. Затем реакционная диффузия кремния из расплава в частицы тантала и циркония приводит к появлению дисилицидов тантала и циркония. Из расплава кристаллизуются игольчатые выделения диборида тантала TaB_2 длиной до 1,5 мкм, диаметром менее 100 нм и более крупных зерен диборидов тантала и циркония с характерной игольчатой формой длиной до 4 мкм и диаметром до 1 мкм.

В зоне догорания и вторичного структурообразования происходит формирование конечной структуры продуктов, содержащих фазы $TaSi_2$, ZrB_2 , TaB_2 , $(Zr,Ta)B_2$. Размолотые СВС-

продуктов были получены гетерофазные микропорошки размером 5-20 мкм, которые использовались в технологии горячего прессования для получения образцов СВТКМ.

Шестая глава посвящена исследованию посвящена получению иерархически-структурированных керамик $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$, $\text{TaSi}_2\text{-SiC-SiC}_{\text{нв}}$, $\text{TaSi}_2\text{-SiC-SiC}_{\text{нв-С-волокна}}$, $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$, $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ методом горячего прессования (ГП). В структуре спечённых керамик $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ присутствуют относительно крупные первичные зерна TaSi_2 , окруженные наноразмерными вторичными зёрнами TaSi_2 . Подобная структура присуща и другим керамикам в системе Ta-Si-C , в том числе дискретно-упрочненным нановолокнами $\text{SiC}_{\text{нв}}$ и углеродными волокнами. Следует отметить, что в процессе горячего прессования нановолокна $\text{SiC}_{\text{нв}}$ являются активаторами спекания, обеспечивая заметный прирост прочностных свойств. Нановолокна $\text{SiC}_{\text{нв}}$ частично сохраняются в структуре спеченного материала, а их содержание снижается от примерно 5 об.% в СВС- порошке до примерно 0,3 об.% в компактной керамике. Керамика характеризуется относительной плотностью до 98%, твердостью до 19 ГПа, прочностью на изгиб до 420 МПа, трещиностойкостью до $12,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Установлено увеличение прочности границы раздела между углеродными волокнами и керамической матрицей, в результате которого подавляется вытягивание углеродных волокон из матрицы.

Для технологии магнетронного напыления высокотемпературных трибологических покрытий были изготовлены катоды-мишени двух составов 90% TaSi_2 -10% SiC и 70% TaSi_2 -30% SiC . В целях экономии дорогостоящего тантала, а также повышения термостойкости мишеней, их изготавливали двухслойными с несущим молибденовым слоем. Для подтверждения фазовой стабильности мишени отжигали в вакууме в течение 10 часов при температуре 800 °С и сравнивали микроструктуры границы раздела между слоями до и после отжига. Показано, что в процессе отжига зеренная структура на границе раздела двух слоев и распределение элементов практически не меняются.

Керамические материалы состава 60% MoSi_2 -34% HfB_2 -6% MoB получали горячим прессованием продуктов по схемам: раздельного синтеза (смешивание в ШВМ продуктов горения смесей Mo-Si-B и Hf-B); совместного синтеза (продукты горения смеси Mo-Hf-Si-B) ; совместного синтеза с предварительной МА; силового СВС-компактирования из МА- смеси Mo-Hf-Si-B .

В керамике, полученной по схеме раздельного синтеза, присутствовали округлые зерна MoSi_2 и MoB , а также зерна HfB_2 осколочной формы размером 4–10 мкм и включения силиката гафния HfSiO_4 размером до 4 мкм. Совместный синтез керамики приводил к формированию иерархически-организованной микроструктуры– крупные зерна MoSi_2 (до 20 мкм) окружены прослойками HfB_2 толщиной 2–4 мкм, состоящими из отдельных зерен с вытянутой

морфологией (толщина до 0.4 мкм, длина – 1–3 мкм. Также в структуре присутствуют зерна MoB размером до 4 мкм.

Применение МА позволило уменьшить размер зерен MoSi₂ до 2–6 мкм. Структура образца, полученного СВС- компактированием МА смеси Mo-Hf-Si-B, также имеет иерархическое строение. Вытянутые зерна MoSi₂ имеют размер 3–8 мкм и окружены прослойками HfB₂ и MoB толщиной 3–6 мкм. Керамики с одноуровневой и с иерархической структурой имели различающиеся коэффициенты теплопроводности $\lambda = 33,65$ и $26,21$ Вт/м·К, соответственно. В ходе окисления при температурах 1200 и 1650 °С иерархически-структурированная керамика 60%MoSi₂-34%HfB₂-6%MoB показала более интенсивный первоначальный прирост массы в результате того, что помимо слоя SiO₂, на поверхности формировался подслои HfSiO₄ толщиной 5–8 мкм. Именно этот подслои определил повышенную стойкость данной керамики к окислению при газодинамических испытаниях (ГДИ).

При ГДИ происходил быстрый разогрев поверхности образцов до 2000 °С. СВТКМ составов 90%MoSi₂-10%MoB и 60%MoSi₂-34%HfB₂-6%MoB с одноуровневой структурой стремительно теряли массу и форму. В составе керамик после ГДИ не были обнаружены дополнительные оксидные фазы по причине их интенсивного уноса газовым потоком. В аналогичных условиях на поверхности керамики с иерархической структурой образовывались оксиды SiO₂ и HfSiO₄, а степень уноса значительно снизилась. Самоорганизующееся оксидное покрытие состояло из слоя SiO₂ толщиной 20–25 мкм, модифицированного сферическими выделениями HfSiO₄ размером 30–100 нм и слоя HfSiO₄ толщиной 15–20 мкм. Ниже слоя силиката гафния в керамике формировались зерна MoB размером до 1 мкм.

По технологии горячего прессования СВС-порошков ZrB₂-TaB₂-TaSi₂ были получены СВТКМ с относительной плотностью до 98% по схеме раздельного синтеза (смешивание в ШВМ продуктов горения смесей Zr-Ta-B и Ta-Si) и совместного синтеза (продукты горения смеси Zr-Ta-Si-B). Во втором случае формировалась микроградиентная структура с максимальным содержанием тантала в центре зерен и снижением концентрации циркония от центра зерна к его периферии.

Микроградиентная структура обеспечила повышенные значения твердости ($HV_{10}=19,2$ ГПа) и трещиностойкости ($K_{Ic}=3,5$ МПа·м^{1/2}). Образец сравнения, изготовленный из смеси СВС-порошков (Zr,Ta)B₂ и TaSi₂ (схема раздельного синтеза), характеризовался значениями $HV_{10}=13,9$ ГПа и $K_{Ic}=2,4$ МПа·м^{1/2}. Структура образца сравнения включала в себя округлые зерна TaSi₂ и твердого раствора (Ta,Zr)B₂, в то время как микроградиентная керамика состояла из трех структурных составляющих: ZrB₂, TaSi₂, и твердого раствора (Ta,Zr)B₂. Фаза ZrB₂ расположена преимущественно на периферии микроградиентных зерен и обладает

повышенной твердостью (35 ГПа), модулем Юнга (400 ГПа) и коэффициентом упругого восстановления ($W=86\%$) по сравнению с другими фазами в данной системе.

Седьмая глава посвящена испытаниям композиционных катодов-мишеней в технологии магнетронного распыления. Получены две серии покрытий Ta-Si-C-N на подложках Al_2O_3 : серия А (из мишени состава $90\%TaSi_2-10\%SiC$) и серия В (из мишени $70\%TaSi_2-30\%SiC$). Покрытия А1 и В1 наносили в среде Ar, покрытия А2 и В2 – в среде $Ar+15\%N_2$, покрытия А3 и В3 – в N_2 .

Твердость покрытий серии А и В снижалась при увеличении концентрации азота в составе покрытий - от 26 до 17 ГПа (серия А) и от 22 до 17 ГПа (серия В). Снижался и модуль Юнга - от 268 до 160 ГПа (серия А), и от 200 ГПа до 155 ГПа (серии В). В структуре покрытий серии А присутствовали нанокристаллиты Ta(C,N) размером до 3 нм и аморфная матрица Si:C:N. В покрытиях серии В формировались нанокристаллиты Ta_5Si_3 размером до 8 нм и аморфная матрица, аналогично покрытиям серии А. Рост объемной доли аморфной фазы по мере увеличения содержания азота приводил к утолщению аморфных прослоек между нанокристаллитами, тем самым облегчая скольжение и поворот зерен нанокристаллической фазы, снижая твердость. Полученные покрытия характеризуются высокой термической стабильностью и стойкостью к окислению до 800 °С. После трибологических испытаний при 800 °С в продуктах износа отмечалось появление «микроороликов» длиной 10-15 мкм, преимущественно ориентированных перпендикулярно приложенной нагрузке. Исследование их тонкой структуры с помощью ПЭМ ВР показало наличие в аморфной матрице SiO_2 нановыделений монооксида тантала TaO (1-2 нм).

Установлен эффект двухкратного снижения коэффициента трения от 0.4 до 0.2 и величины приведенного износа наноструктурных покрытий Ta-Si-C-N с ростом температуры до 800 °С. Износостойкость возросла по причине образования на поверхности покрытия 100 нм оксидного слоя и появления в продуктах износа микроороликов $TaSi_xO_y$, изменяющих механизм трения со скольжения на качение.

Завершают диссертационную работу общие выводы, позволяющие объективно оценить значимость проведенных исследований.

Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- 1) Установлено, что формирование иерархически-структурированной керамики $TaSi_2-SiC$ происходит в волне горения смеси Ta-Si-C в результате протекания химической реакции кремния с карбидом тантала в зоне догорания при температуре ниже 1405 °С, что ведет к появлению вторичных наноразмерных выделений $TaSi_2$ и SiC вокруг первичных субмикронных зерен этих фаз;

2) Добавки тантала катализируют процесс *in situ* формирования нановолокон карбида кремния $\text{SiC}_{\text{нв}}$ в волне горения смесей $\text{Si-C-Ta-C}_2\text{F}_4$ и $\text{Si-C-Ta-C}_2\text{F}_4\text{-C}_{\text{волокна}}$. Найдены оптимальные значения температуры горения, диаметра брикетов реакционных смесей и концентрации углеродных волокон, обеспечивающие наибольшее содержание нановолокон в продуктах горения;

3) Установлено, что наличие кремниевого расплава в волне горения смесей Mo-Hf-Si-B играет ведущую роль в формировании прослоек игольчатых субмикронных выделений HfB_2 по границам первичных микронных зерен MoSi_2 и MoB ;

4) На примере системы Mo-Hf-Si-B показано, что механическое активирование реакционных смесей способствует получению продуктов синтеза с характерной иерархической структурой, а именно приводит к уменьшению размера вторичных выделений HfB_2 и увеличению толщины прослоек данных выделений;

5) Предложен механизм самоорганизации многослойных оксидных пленок с нановыделениями силиката гафния при окислении иерархически-структурированной керамики $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$, а также показана роль данного механизма в повышении стойкости керамики к окислению в условиях газодинамических испытаний;

6) В системе Ta-Zr-Si-B показана роль кремниевого расплава в формировании метастабильной структуры продуктов горения с ярко выраженными концентрационными градиентами внутри отдельных боридных зерен;

7) Установлен эффект двухкратного снижения коэффициента трения и величины приведенного износа наноструктурных покрытий Ta-Si-C-N с ростом температуры до 800°C в результате образования в продуктах износа трубчатых наноструктур силиката тантала TaSi_xO_y и изменения механизма трения со скольжения на качение.

Практическая значимость работы заключается в установлении оптимальных технологических режимов получения новых композиционных материалов $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ (относительная плотность $\rho = 97\%$, твердость $\text{HV}_{10} = 19,1$ ГПа, трещиностойкость $K_{\text{IC}} = 6,7$ $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), $\text{TaSi}_2\text{-SiC-SiC}_{\text{нановолокна}}$ ($\rho = 98\%$, $\text{HV}_{10} = 19$ ГПа, $K_{\text{IC}} = 7,8$ $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), $\text{TaSi}_2\text{-SiC-C}_{\text{волокна}}\text{-SiC}_{\text{нановолокна}}$ ($\rho = 98\%$, $\text{HV}_{10} = 19$ ГПа, $K_{\text{IC}} = 12,5$ $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ ($\rho = 98\%$, $\text{HV}_{10} = 19,2$ ГПа, $K_{\text{IC}} = 3,5$ $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ ($\rho = 99,6\%$, $\text{HV}_{10} = 19,5$ ГПа, $K_{\text{IC}} = 7,16$ $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), а также режимов осаждения трибологических наноструктурных покрытий Ta-Si-C-N с твердостью 26 ГПа, модулем упругости 270 ГПа, коэффициентом трения 0,2 при нагрузке 1 Н, линейной скорости скольжения 10 см/с в паре с контр телом из Al_2O_3 при 800°C .

В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрированы ноу-хау № 09-164-2019 «Состав и способ получения керамики на боридной, карбидной и силицидной основе, стойкой к динамическому воздействию высокотемпературного газового потока» и № 08-164-2018

«Способ получения керамических материалов, стойких к воздействию высокоэнтальпийных газовых потоков».

Во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» зарегистрированы технологические условия ТУ 24.45.30-039-11301236-2019 «Дисковые керамические мишени-катоды на основе силицида тантала и карбида кремния для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных триботехнических покрытий» и разработана технологическая инструкция ТИ 47-11301236-2019 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе силицида тантала и карбида кремния для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий.

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, достаточно обоснованы и экспериментально проверены. Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы подтверждаются большим объемом экспериментальных данных, их корректной статистической обработкой, применением широкого спектра современного экспериментального и исследовательского оборудования и глубоким многоуровневым анализом полученных результатов в полном соответствии с современными концепциями материаловедения порошковых и композиционных материалов.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертациям. Проведен подробный анализ литературных данных, относящихся к теме диссертации, правильно установлены цели и задачи исследования, выбраны новые составы керамик и предложена оригинальная методика их получения. 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.

Основные достоинства и недостатки по содержанию диссертации

Диссертационная работа Воротыло С. выполнена на высоком профессиональном уровне. Полученные результаты обладают научной новизной и имеют высокое фундаментальное и практическое значение.

К недостаткам по содержанию диссертации и автореферата следует отнести следующие:

1. В описании раздела методики не указан примесный состав использованных в работе порошков. Не приведены значения намаля железа после приготовления реакционных смесей в ШВМ и в ПЦМ. Также не приведены значения намаля железа при размоле продуктов горения в ШВМ.

2. Для значений механических свойств (твердости и трещиностойкости) и теплопроводности исследованных керамик не указаны доверительные интервалы.
3. Прочность на трехточечный изгиб была измерена для керамики $\text{SiC-TaSi}_2\text{-SiC}_{\text{нв}}\text{-C}_{\text{волокна}}$, но не была определена для других керамик, полученных в данной работе.
4. Для нанесения магнетронных покрытий использовали керамические мишени-катоды на основе одной из разработанных керамических композиций ($\text{TaSi}_2\text{-SiC}$). Недостаточно обоснован выбор данной композиции для нанесения покрытий.
5. Статические испытания на окисление были проведены только для керамик в системе $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$. Недостаточно обоснован выбор данных керамических композиций для испытаний.
6. Газодинамические испытания были проведены для керамик $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ и $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$, но не были проведены для керамик на основе $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$.
7. На многих рисунках в автореферате и в диссертации метки шкалы приведены на английском языке.
8. В значениях коэффициентов теплопроводности керамик $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ (страница 20 автореферата, строка 4) и при указании плотности SiC (страница 91 диссертации, 3 абзац) в качестве десятичного разделителя вместо запятой использована точка.
9. На рисунке 9 автореферата (страница 20) вместо русского обозначения секунд использовано английское (s).
10. При описании результатов газодинамических испытаний керамик $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ и $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ упомянуты различия в линейном уносе для исследованных керамик, но не приведены численные значения уноса.
11. Не приведены значения кинетики окисления (привес) при отжиге покрытий Ta-Si-C-N на воздухе при $800\text{ }^\circ\text{C}$.
12. В тексте автореферата в конце первого предложения на странице 2 вместо точки поставлена запятая.

Однако отмеченные недостатки не снижают теоретической и практической значимости выполненных исследований, а полученные в диссертации результаты соответствуют поставленным целям.

Заключение

В целом диссертационная работа Воротыло С. представляет собой законченное исследование, содержащее решение важной практической задачи в области порошковой металлургии по получению СВТКМ.

Автореферат соответствует содержанию диссертации. Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 11 научно-технических конференциях

всероссийского и международного уровня и отражены в 13-х статьях, опубликованных в рецензируемых журналах из перечня ВАК и баз данных Scopus и Web of Science.

Диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, в том числе п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013, к кандидатским диссертациям. Она является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи разработки нового поколения дискретно-армированных и иерархически-структурированных сверхвысокотемпературных керамических композиционных материалов. Автор диссертации, Воротыло Степан, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Отзыв составлен и принят на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Воротыло С., обсуждения презентации доклада Воротыло С. на заседании кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», протокол № 8 от 28 мая 2020 г.

Заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», доктор физико-математических наук, профессор

Амосов
Александр Петрович

Телефон: (846) 242-28-89. E-mail: egundor@yandex.ru.

Ученый секретарь кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», кандидат технических наук, доцент

Пугачева
Татьяна Михайловна

Телефон: (846) 242-28-89. E-mail: t.pugacheva15@yandex.ru.

«Подписи рецензентов заверяю»

Ученый секретарь ФГОУ ВО «СамГТУ»,

доктор технических наук



Ю.А. Малиновская

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет»

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

Тел.: 8 (846) 278-43-11, Факс: (846) 278-44-00, E-mail: rector@samgtu.ru