

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам.директора ИМЕТ РАН,


к.т.н. И.О. Банних
«3» _____ 2021 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) на диссертационную работу **Зиновьевой Маргариты Владимировны** на тему: «Разработка гетерофазных сплавов для защиты композиционных материалов от воздействия высокоэнтальпийных потоков окислительного газа», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук, специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность темы

Огнеупорные керамические соединения, такие как карбиды, бориды и нитриды переходных металлов групп IV и V (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta), характеризуются высокими температурами плавления, твердостью и химической инертностью. Относительно хорошая стойкость к окислению тугоплавких диборидных соединений по сравнению с другими интерметаллидами (например, карбидами и нитридами), сосредоточила исследовательские усилия на их более детальном исследовании. Боридная керамика предлагает необычное сочетание керамических свойств, включая высокую температуру плавления ($> 3000^{\circ}\text{C}$), модуль упругости (~ 500 ГПа) и твердость (> 20 ГПа) с металлическими характеристиками, такими как высокая электропроводность ($\sim 10^7$ см/м) и теплопроводность (60-120 Вт/м·К). Из диборидов переходных металлов диборид гафния HfB_2 и циркония ZrB_2 наиболее многообещающие кандидаты для высокотемпературных применений благодаря высокой

стабильности ZrO_2 и HfO_2 , которые образуются на этих материалах в окислительных средах. Для повышения стойкости к окислению HfB_2 и ZrB_2 легируют кремнийсодержащими соединениями $MoSi_2$, SiC , $ZrSi_2$, $HfSi_2$, в результате чего на поверхности материалов образуется защитная пленка, препятствующая диффузии кислорода.

Актуальность диссертационной работа заключается в разработке составов и способов получения гетерофазных керамических порошков необходимых для создания конструкционных материалов для работы при температурах более 2000 °С.

Предложенные Зиновьевой М.В. научные положения строго аргументированы, обоснованы как теоретически, так и подтверждены практически и экспериментально. Приведенные достоверные научные результаты могут быть применены для решения многих научных и прикладных задач.

Диссертационная работа Зиновьевой М.В. на тему «Разработка гетерофазных сплавов для защиты композиционных материалов от воздействия высокотемпературных потоков окислительного газа» посвящена вышеуказанной проблематике, а ее постановка отражает мировые тенденции в области разработки высокотемпературной боридно-силицидной и карбидной керамики. В работе подробно описаны процессы, протекающие при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе материалов в системах $Zr-Si-Mo-B$ и $Hf-Si-Mo-B$, изучены кинетические параметры горения, процессы фазо- и структурообразования. Актуальность работы подтверждается выполнением ее в рамках соглашения о предоставлении субсидии от «26» сентября 2017 г. № 14.578.21.0227 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме: «Разработка инновационных высокотемпературных гетерофазных материалов и покрытий для защиты углерод-углеродных композиционных материалов от воздействия высокотемпературных потоков окислительного газа», проекта Российского научного фонда № 19-19-00117 «Перспективные функциональные композиционные материалы и покрытия для высокотемпературных областей применения», 2019-2021, проекта № 0718-2020-0034 «Разработка иерархически структурированных дискретно-армированных и дисперсно-упрочненных термостабильных материалов для теплонагруженных узлов перспективной ракетно-космической техники», выполняемых коллективами научных лабораторий образовательных организаций высшего образования в рамках государственного задания Минобрнауки России.

Структура и основное содержание диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Диссертация изложена на 167 страницах, содержит 19 таблиц, 68 рисунков. Список использованной литературы содержит 161 источник.

Во введении дана общая характеристика работы, в том числе ее цель и актуальность, основные задачи, научная и практическая значимость результатов исследования, положения, выносимые на защиту.

В первой главе автором диссертационной работы выполнен литературный обзор, в котором представлены основные свойства керамики на боридной и силицидной основе. Было проведено описание механизмов окисления керамики на основе ZrB_2 и HfB_2 , а также многокомпонентной керамики легированной кремнийсодержащими фазами типа $MoSi_2$, $ZrSi_2$, $HfSi_2$ и SiC . Рассмотрены разновидности технологий получения такой тугоплавкой керамики, в том числе метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), горячего прессования (ГП), искрового плазменного спекания (ИПС), а также методы получения керамико-матричных материалов.

Во второй главе описаны используемые в работе исходные материалы и технологии получения керамических порошков и компактной керамики. Автором рассмотрены методики экспериментальных исследований процессов фазо- и структурообразования при синтезе керамик в режиме горения, к которым относятся закалка в медном клине и динамическая дифрактография, а также структуры, фазового и гранулометрического составов методами сканирующей микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа и дифракции лазерного излучения. Также приводятся описания методик определения плотности и пористости компактной керамики, теплофизических свойств и стойкости к высокотемпературному окислению. Необходимо отметить, что данная глава содержит описание довольно редкой методики крутильных колебаний для определения интервалов плавления смесей.

Третья глава описывает особенности горения, фазо- и структурообразования в системе $Zr-Si-Mo-B$ при синтезе гетерофазных порошков $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$. Термодинамический анализ позволил установить, что на адиабатическую температуру горения ($T_{ад}$) и тепловыделение оказывает влияние количество ZrB_2 . Уменьшение содержания бора в реакционной смеси с 9 % до 2 % привело к снижению тепловыделения в 1,5 раза за счет преобладания химических реакций образования силицидов. Установлено, что увеличение начальной температуры

процесса не оказывает влияния на стадийность химических превращений, т.к. зависимость температуры и скорости горения носит линейный характер. Низкие значения энергий активации 40-49 кДж/моль свидетельствует об определяющем влиянии на кинетику горения химических превращений через расплав. Структурообразование в данной системе начиналось с формирования первичных кристаллов ZrB_2 из кремнийсодержащего расплава. Фаза $ZrSi_2$ образуется по механизму реакционной диффузии через слой промежуточного продукта $ZrSi$ на поверхности частиц Zr . Зерна $MoSi_2$ формируются на некотором удалении за фронтом горения. Керамические порошки характеризовались однородной структурой, а частицы состоят из зерен ZrB_2 , $ZrSi_2$, $ZrSi$ и $MoSi_2$.

Четвертая глава описывает комплекс исследований, посвященный изучению кинетики горения, а также фазообразованию в волне горения в системе $Hf-Si-Mo-B$ при синтезе гетерофазных порошков $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$. Более низкие значения температуры горения и тепловыделения по сравнению с системой $Zr-Si-Mo-B$ обусловлены разным молярным содержанием ZrB_2 и HfB_2 в продуктах синтеза и различной дисперсностью исходных порошков Hf и Zr , средний размер частиц которых отличается в 5-7 раз. Экспериментальные зависимости температуры и скорости горения от T_0 носит линейный характер. Значения энергий активации на уровне 36-42 кДж/моль также свидетельствуют об определяющем влиянии жидкофазных процессов на макрокинетику процесса горения. Первичные кристаллы HfB_2 образуются по газотранспортному механизму, а вторичные - по механизму растворения-кристаллизации при насыщении кремнийсодержащего расплава гафнием и бором. Расплав также растекался по поверхности твердых частиц Mo с образованием фазы $MoSi_2$. Керамические порошки имеют однородную структуру и состоят из зерен HfB_2 , $HfSi_2$, $MoSi_2$ и остаточного Si .

Пятая глава посвящена получению керамических порошков в системах $Zr-Si-Mo-B$ и $Hf-Si-Mo-B$ из оксидного сырья магнийтермическим синтезом. Магнийтермический синтез состоял из двух стадий: восстановления оксидов и взаимодействие восстановленных компонентов между собой. Расчетные значения $T_{ад}$ были сопоставимы с таковыми при элементном синтезе. Магнийтермические порошки по морфологии, фазовому и гранулометрическому составам в основном схожи с порошками, полученными с помощью элементного синтеза. Отличия касались фазового состава порошков в системе $Zr-Si-Mo-B$. Для магнийтермических порошков наблюдалось повышенное содержание промежуточной фазы $ZrSi$, концентрация которой увеличивалась до 12-32 %, а также наличие до 5% ZrO_2 , что

связано с гетерогенностью реакционной смеси.

Шестая глава описывает результаты исследований по получению конструкционной керамики. Проведена оптимизация режимов горячего прессования, которая заключалась в поиске оптимальных значений температуры, давления и времени выдержки. Критерием оптимальности считалось минимальная остаточная пористость. Таким образом, получена высокоплотная керамика с пористостью 1,1%. Фазовый состав горячепрессованной керамики и порошков, из которых ее получали, хорошо коррелируют. Отличиями в составе керамики ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ являлось меньшая концентрация $ZrSi$, что связано с переходом системы в равновесное состояние в процессе изотермической выдержки при ГП, а также небольшого количества $ZrSiO_4$ в образцах, полученных из магнийтермических порошков. Микроструктура ГП- образцов состоит из вытянутых зерен ZrB_2 или HfB_2 размером 0,5-10 мкм, округлых зерен $MoSi_2$ - до 10 мкм, включений $ZrSi$ - до 15 мкм, полиэдрических зерен $HfSi_2$ - до 8 мкм, распределенных в матрице из $ZrSi_2$ или Si . Анализ тонкой структуры компактных образцов позволил установить наличие эвтектических колоний $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ размером 50-300 нм. Керамика характеризовалась высокой твердостью и теплопроводностью.

Температуры начала плавления $T_{н.пл.}$ и полного расплавления $T_{расплава}$ базового состава составляли 1420 и 1440 °С. Добавление СВС-порошков в смесь (Zr-Si) увеличило значения этих температур до 1460-1560 °С и 1480-1670 °С в случае гетерофазных порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$, до 1390-1430 °С и 1510-1550 °С- для гетерофазных порошков HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$.

Экспериментальные образцы углерод-керамических материалов, полученных с применением СВС-порошков, характеризовались высокой насыщенностью фазами ZrC , $(Zr, Mo)C$, HfC , $(Zr, Hf)C$ и β - SiC . На их поверхности также формировался керамический слой, который состоял не только из карбидных фаз, но и из ZrB_2 или HfB_2 . Образцы содержат наноразмерные включения фаз SiC (300 нм), $ZrC/(Zr, Mo)C$ (до 25-100 нм) и ZrB_2 (10-15 нм). Границы между фазами, представляющими матрицу, являлись некогерентными. Зерна SiC содержали двойники.

Седьмая глава содержит результаты высокотемпературных испытаний керамик. Окисление керамики при 1200 °С в течение 30 часов ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ подчиняется параболическому закону, а HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ - логарифмическому. Установлено, что схема синтеза порошка не оказывает влияние на механизм окисления. Наименее интенсивный прирост массы наблюдался для образцов с большим содержанием фазы ZrB_2 или HfB_2 . Это

связано с формированием большего количества боросиликатного стекла, которое эффективно блокирует диффузию кислорода, заполняя поровое пространство между оксидами ZrO_2 или HfO_2 . Микроструктура оксидных пленок состоит из внешнего слоя боросиликатного стекла и внутреннего оксидного слоя ZrO_2 и $ZrSiO_4$. Общая толщина окисленных слоев на поверхности компактной керамики не превышает 25 мкм.

Газодинамические испытания в потоке высокоэнтальпийного окислительного газа проводили при плотностях теплового потока 0,55-0,86 и 4,2-5,6 МВт/м² в зависимости от конфигурации образца. Унос материала с поверхности начинался при плотностях теплового потока 0,86 и 5,6 МВт/м² при достижении температуры 2500 °С. Массовая и лиейная скорости уноса составляли 4,2-6,8 мг/с и 110-130 мкм/с. Микроструктура окисленных слоев толщиной 150 мкм состояла из боросиликатного стекла и оксидов ZrO_2 или HfO_2 . Ниже этого слоя располагается керамический слой из SiC и $ZrC/(Zr,Mo)C$, $HfC/(Hf,Zr)C$, $MoSi_2$, ZrB_2 и HfB_2 . Карты распределения кислорода показывали, что он практически не проникает вглубь образца и сосредоточен в оксидном слое.

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

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что установлено определяющее влияние жидкофазных процессов химического взаимодействия на кинетику процесса горения элементных реакционных смесей в системах $Zr-Si-Mo-B$ и $Hf-Si-Mo-B$. Определена стадийность структурно-фазовых превращений в волне горения смесей $Zr-Si-Mo-B$, $Hf-Si-Mo-B$, заключающаяся в том, что в системе $Zr-Si-Mo-B$ первичные кристаллы ZrB_2 формируются из расплава, в системе $Hf-Si-Mo-B$ фаза HfB_2 зарождается в зоне прогрева по газотранспортному механизму с участием летучих оксидов бора, а вторичные фазы ZrB_2 , HfB_2 , $ZrSi_2$, $HfSi_2$ и $MoSi_2$ образуются в зоне горения. Показано, что полученные магнийтермическим или элементарным синтезом порошки $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ и $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$ являются гетерофазными, причем каждая частица состоит из субмикронных боридных и силицидных зерен. Установлены интервалы плавления в системах $Zr-Si-ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ и $Zr-Si-HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$. Увеличение добавки $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ приводит к расширению интервала плавления в 2-6 раз, росту температур начала плавления с 1420 °С до 1560 °С и полного расплавления с 1440 °С до 1670 °С. Добавка $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$ слабо влияет на температуру начала плавления, но увеличивает температуру полного расплавления до 1510-1550 °С. Кинетика окисления

керамики $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ при $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$ подчиняется параболическому закону, что указывает на существенное влияние эволюционных изменений в структуре формируемых оксидных пленок, а керамики $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$ – логарифмическому закону со скоростью окисления менее $2,8 \times 10^{-5}$ мг/(см²×с). Механизм окисления определяется формированием многослойных структур, состоящих из слоя сложнолегированного боросиликатного стекла $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ и подслоев на основе оксидов ZrO_2 , ZrSiO_4 или HfO_2 , HfSiO_4 .

Практическая значимость работы заключается в установлении оптимальных условий синтеза гетерофазных керамических порошков и технологические режимы их горячего прессования, разработана технологическая инструкция на процесс изготовления гетерофазных порошков на основе боридов и силицидов гафния, циркония и молибдена методом СВС и технические условия «Масса порошковая гетерофазная для формирования матрицы структурно-интегрированного композиционного материала». В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрированы ноу-хау № 06-164-2018 ОИС от 07.09.2018 г. «Состав и способ получения гетерофазного порошкового полуфабриката на основе боридов и силицидов гафния и молибдена для осаждения высокотемпературных защитных покрытий» и ноу-хау № 09-164-2019 ОИС от 09.10.2019 «Состав и способ получения керамики на боридной, карбидной и силицидной основе, стойкой к динамическому воздействию высокотемпературного газового потока». В АО «Композит» проведена апробация керамических материалов в системах $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ и $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$. Лучшие составы рекомендованы к применению в потоках окислительного газа до 4,2 МВт/м² и температуре до 2500 °C.

Степень обоснованности и достоверности научных положений

Научные положения и выводы диссертации теоретически обоснованы и экспериментально проверены. Достоверность и обоснованность результатов работы подкрепляются большим объемом экспериментальных данных, их обработкой, применением широкого спектра современного оборудования, стандартных методик и тщательным анализом полученных результатов в полном соответствии с современными концепциями материаловедения порошковых и композиционных материалов.

Публикации по результатам диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на 10 научно-технических конференциях, в том числе международного уровня и отражены в 4-х статьях, опубликованных в рецензируемых журналах из Перечня ВАК.

Основные замечания по диссертации:

1. В тексте диссертации встречаются фразы, не всегда четко связанные по смыслу с текущим предложением (например, в главе 1 на стр. 19);
2. В описаниях методик экспериментальных исследований нет указаний на то, производился ли контроль исходного сырья (элементных порошков и оксидов) на наличие примесей, и имеются ли в готовых порошках примеси намототого железа;
3. В гаве 3 и главе 4 нет информации о степени однородности микроструктуры композиционных частиц получаемых гетерофазных порошков, равномерности распределения основных и связующих фаз по частицам порошка. Для оценки возможности применения получаемых порошков в различных технологиях было бы полезно привести микрофотографии шлифов получаемых частиц.
4. В главе 6 на рисунок 53 (стр.126) не приведена толщина керамического слоя, а в главе 7 на рисунках 63 (стр. 135), 67 и 68 (стр. 143) не указана толщина окисленных слоев;
5. В главе 7 не приведено обоснования выбора температуры отжига;
6. В ряде случаев используются не совсем удобные для восприятия обозначения экспериментальных образцов (например, в главе 7 в таблице 19 на стр. 141 обозначения экспериментальных образцов четко не привязаны к их составам).

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Текст диссертации написан грамотно, общепринятым научным языком, содержание автореферата отражает текст диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Зиновьевой М.В. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, посвященную актуальной научной проблеме, имеющей теоретическое и практическое значение, и выполнена на высоком научно-техническом уровне. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Тематика диссертации Зиновьевой М.В., ее содержание и основные полученные результаты соответствуют требованиям паспорта научной специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения

о присуждении ученых степеней, утвержденных Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор диссертации, Зиновьева Маргарита Владимировна, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Работа рассмотрена и обсуждена на совместном коллоквиуме лабораторий ИМЕТ РАН: Лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, Лаборатории физико-химических основ металлургии цветных и редких металлов и Лаборатории плазменных процессов в металлургии и обработке материалов (02 сентября 2021 г., протокол № 5). Отзыв составлен на основании диссертации, автореферата и публикаций Зиновьевой М.В.

Председатель коллоквиума
Заведующий лаборатории прочности и
пластичности металлических и композиционных
материалов и наноматериалов,
главный научный сотрудник,
чл.-корр. РАН, д.т.н.

 Колмаков А.Г.

Ученый секретарь коллоквиума
пом. заведующего лаборатории прочности и
пластичности металлических и композиционных
материалов и наноматериалов,
ведущий научный сотрудник, к.т.н.

 Кобелева Л.И.