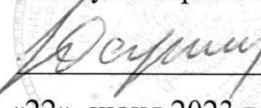


«УТВЕРЖДАЮ»

Зам.директора ИМЕТ РАН

по научной работе, д.т.н.

 В.С. Юсупов  
«22» июня 2023 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук  
(ИМЕТ РАН)

на диссертационную работу **Синицына Дмитрия Юрьевича на тему:** «Оптимизация составов жаростойких покрытий систем  $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2\text{-SiC}$  на углеродных материалах для работы в условиях сверхвысоких температур», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук, специальность 2.6.5. – Порошковая металлургия и композиционные материалы

### Актуальность темы

Элементы конструкций орбитальных станций и ряда авиационной техники работают в окислительной атмосфере при температурах 2000 °С и выше. В качестве материалов для таких конструкций в настоящее время используются углеродные материалы (УМ), которые отличаются уникальным сочетанием термомеханической стойкости, низкого коэффициента термического расширения (КТР) и низкой плотности в качестве элементов. Однако УМ подвержены окислению в кислородсодержащих средах выше 400 °С. В этой связи одной из задач является создание новых антиокислительных покрытий для УМ для работы в условиях одновременно механического износа и воздействия коррозионно-активных сред является несомненно очень актуальной. В рассматриваемой работе как раз разрабатываются покрытия, способные повысить жаростойкость УМ длительное время до температуры не ниже 1500 °С и кратковременно выше 2000 °С. Актуальность работы подтверждается также выполнением ее в рамках проекта Министерства образования и науки RFMEF157814X0044.

### Общая характеристика работы

Работа содержит введение, 5 глав, список использованных источников и три приложения. Работа изложена на 145 листах, содержит 58 рисунков, 22 таблицы и 160 литературных источников.

Во введении представлены актуальность темы исследования, сформулированы задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе автор рассматривает методы нанесения покрытий и основные классы соединений, применяющиеся в настоящее время для создания теплозащиты. На основе проведенного обзора сделан вывод, что оптимальными являются покрытия, наносимые плазменным напылением на воздухе покрытия системы  $\text{MoSi}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  и наносимые из суспензии  $\text{ZrB}_2 - \text{MoSi}_2 - \text{SiC}$ .

Во второй главе описаны используемые в работе методики, а именно: методика проведения рентгенофазового анализа (РФА), анализа микроструктуры, определения прочности образцов на трехточечный изгиб, твердости, ударной вязкости, качественной оценки адгезии, температуропроводности и теплопроводности.

В третьей главе проведен анализ фазового состава, структуры и механических свойств покрытий системы  $\text{MoSi}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ , найдено оптимальное соотношение компонентов в системе, толщина барьерного, внешнего слоя и суммарная толщина покрытия, проведены испытания на жаростойкость в ООО «ТСЗП», по результатам которых установлено, что покрытия успешно работают в течение 20 сек при 2100 °С. При этом показано существенное влияние увеличения концентрации дисилицида молибдена на рост механических свойств и показателей жаростойкости. Приведены ограничения систем на основе дисилицида молибдена и стабилизированного оксида циркония.

В четвертой главе посредством последовательного изменения параметров термообработки (давление, температура и время выдержки) по критериям качества покрытия (величина адгезии, прочность материала с покрытием на изгиб и пористость покрытия) подобран оптимальный режим термообработки покрытий системы  $\text{ZrB}_2 - \text{MoSi}_2 - \text{SiC}$  во всем интервале концентраций, подобран оптимальный барьерный слой. Установлено, что температура обработки должна быть не менее 1850 – 1900 °С, а давление при выдержке – не менее 20 МПа. Показано, что в зависимости от соотношения  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$  покрытия имеют различную пористость (от 10 % для соотношения  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 1,00$  до 23 % для  $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 0,33$ ). Поэтому ввиду пористости (10 – 23 %) покрытий предложено проведение дополнительно жидкофазного силицирования.

В пятой главе проведено исследование физико-механических (прочность на изгиб, твердость, ударная вязкость) и теплофизических (теплопроводность, температуропроводность) свойств и найден диапазон оптимальных составов. На основе метода конечных элементов построена математическая модель напряженно-

деформированного состояния материала с покрытием, позволяющая объяснить механизм разрушения материала, спрогнозировать прочностные характеристики материала в зависимости от химического состава и заранее устанавливать режимы формирования покрытий с заданными функциональными свойствами. Математическая модель позволила путем варьирования параметров нагружения с высокой точностью оценить прочность материала и наиболее напряженные фазы и снизить количество экспериментов по отработке параметров получения материала. Покрытия системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  испытаны на жаростойкость с помощью плазменного пистолета, в среде стоячего воздуха и с помощью газодинамического потока. Покрытия удовлетворительно работают при оценочных испытаниях на жаростойкость на аппарате «мультиплаз 2500-м» за счёт образования высоковязкой стеклоподобной плёнки ортосиликата циркония при воздействии потока не менее 20 сек. Наилучшими результатами характеризуются составы с содержанием дисилицида молибдена от 10 до 25 масс. %, при большей доле дисилицида молибдена наблюдается значительный унос. Испытания в высокотемпературной печи в среде стоячего воздуха при температурах 1100 – 1500 °С с выдержкой 1 ч при температуре испытания также подтверждают работоспособность покрытий. Проведенные газодинамические испытания в ИПМех им. Ишлинского показали, что покрытие способно работать при температуре выше 2000 °С без разрушения 20 сек и длительно (250 сек) при температуре до 1850 °С. В покрытии образуется плёнка ортосиликата циркония и кремнезёма, капсулирующая исходные фазы и тормозящая диффузию кислорода вглубь.

Работу завершают выводы, позволяющие оценить глубину проведенных исследований.

В целом можно констатировать, что диссертационная работа Сеницына Д.Ю. посвящена актуальной и значимой проблематике и полностью соответствует мировым тенденциям в разработке жаростойких покрытий для УМ. В работе рассмотрены наиболее распространенные защитные покрытия оксидного и безоксидного класса, приведено исследование зависимости физико-механических характеристик материала с покрытием и показателей жаростойкости в широком интервале концентраций составляющих покрытие соединений.

### **Научная новизна исследования и полученных результатов**

Научная новизна диссертационной работы Сеницына Д.Ю. не вызывает сомнения и заключается в следующем:

- Выявлены закономерности влияния соотношения компонентов покрытия на основе системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  на физико-механические свойства и показатели жаростойкости углеродных материалов. Установлено, что при соотношении в покрытии компонентов  $MoSi_2/ZrB_2 = 0,14 - 0,45$  (10 – 25 масс. %  $MoSi_2$  и 55 – 70 масс. %  $ZrB_2$ ) и постоянной доле  $SiC$  (20 масс. %) достигаются наиболее высокие показатели прочности на изгиб (182 МПа), твёрдости (38,3 HRF) и жаростойкости (0,0011 мг/(мм<sup>2</sup>·с)) для покрытия с  $MoSi_2/ZrB_2 = 0,33$  (20 масс. %  $MoSi_2$  и 60 масс. %  $ZrB_2$ ).

- На основе метода конечных элементов разработана математическая модель напряженно-деформированного состояния углеродного материала с покрытием на основе системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$  в интервале соотношений  $MoSi_2/ZrB_2 = 0 - 1$  (0 – 40 масс. %  $MoSi_2$  и 40 – 80 масс. %  $ZrB_2$ ), позволяющая спрогнозировать прочностные характеристики материала в зависимости от химического состава.

### **Практическая значимость работы**

Полученные разработки обладают выраженной практической значимостью.

В частности, разработано покрытие системы  $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ , образующее сложную архитектуру и метод его получения, способное работать в окислительной атмосфере при температуре выше 2000 °С и противостоящего механическому воздействию высокоэнтальпийного набегающего потока благодаря эффекту самозалечивания при образовании стекловидной плёнки  $SiO_2/ZrSiO_4/SiO_2$  и тугоплавкого каркаса из  $MoSi_2$ . Нп покрытие и технологию получены три патента РФ.

На основе проведенных стендовых испытаний покрытия системы  $ZrB_2 - SiC - MoSi_2$  на высокочастотном индукционном плазматроне ВГУ-4 в ИПМех им. Ишлинского при постоянной мощности 70 кВт в дозвуковом потоке диссоциированного воздуха при угле атаки 30°, давлении в барокамере от 100 до 300 ГПа в течение 270 сек показано, что материал покрытия способен работать при температуре выше 2000 °С без разрушения 20 сек и 250 сек при температуре до 1850 °С.

На основе проведенных стендовых испытаний на сдвоенной установке высокоскоростного газопламенного и плазменного напыления HVP в режиме газопламенного пистолета в ООО ТСЗП образцов УМ с покрытиями состава  $MoSi_2 - ZrO_2 - Y_2O_3$  установлена их работоспособность при 2100 °С в течение 20 сек.

Научные и методические разработки автора могут найти применение при создании новых композиционных жаростойких материалов на основе УМ, предназначенных прежде всего для аэрокосмической техники.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений**

Научные положения и выводы теоретически обоснованы и проверены экспериментально. Достоверность и обоснованность результатов подтверждается большим объемом экспериментальных данных и применением современных методов исследования и современного оборудования, сертифицированных методик и тщательным анализом полученных результатов.

### **Публикации по результатам диссертационной работы**

Основные результаты диссертации опубликованы в 11 печатных работах, в том числе в 4 статьях, 1 из которых в журнале из перечня ВАК и 3 – в журналах, индексируемых в Scopus. Имеется 3 патента. Полученные результаты представлены на 5 международных и всероссийских конференциях. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

### **Основные замечания по диссертации:**

1. В главе 4 при описании различных режимов термообработки и поиске оптимального режима найденные благоприятные технологические параметры описаны слишком обще с указанием только диапазонов (например, диапазон давлений и температур) без уточнения конкретных значений.

2. В главе 5 в п. 5.5 при обсуждении защитного действия покрытия в условиях газодинамических испытаний автор приводит химические реакции, но не приводит термодинамические расчеты, без которых действие покрытия трудно считать в полной мере обоснованным.

3. В главе 4 в п.5.4.3.2 автор не объясняет, как именно контролировал и измерял глубину снятия покрытия при анализе микроструктуры и фазового состава после испытаний на жаростойкость в газодинамическом потоке.

4. В главе 4 автор при описании технологии нанесения покрытий не указывает количественные показатели вязкости суспензии. Для анализа «укрывистости» основы материалом покрытия были бы важно привести эти данные.

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

### **Заключение**

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой самостоятельную научно-квалификационную работу на актуальную тематику, результаты которой обладают научной новизной и практической значимостью. Тематика диссертации Сеницына Д.Ю., ее содержание и основные полученные результаты соответствуют требованиям паспорта научной специальности 2.6.5. – 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, Сеницын Дмитрий Юрьевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5. – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Работа рассмотрена и обсуждена в ИМЕТ РАН на совместном коллоквиуме сотрудников Лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, Лаборатории физико-химических основ металлургии цветных и редких металлов и Лаборатории физикохимии и технологии покрытий (21 июня 2023 г., протокол № 3). Отзыв составлен на основании диссертации, автореферата и публикаций Сеницына Д.Ю.

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  
ведущий научный сотрудник, к.т.н.



Кобелева Л.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН),  
адрес: 119334, г. Москва, Ленинский пр-кт, 49, ИМЕТ РАН  
Тел.: 8 (499) 135-45-31, e-mail: [akolmakov@imet.ac.ru](mailto:akolmakov@imet.ac.ru)