

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Челябинский

государственный университет»
доктор физико-математических
наук, профессор

Бычков Игорь Валерьевич

«26» марта 2020 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Бардина Николая Григорьевича «Жаростойкие покрытия для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа Бардина Николая Григорьевича посвящена разработке жаростойких покрытий для защиты углеродных и углерод-карбидокремниевых композитов от окисления в среде диссоциированного воздуха при высоких температурах. В частности, соискатель проводил исследования, направленные на получение карбидокремниевых и карбидоборидных покрытий на поверхности углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) с наполнителем из стержневых каркасов. Данные композиты имеют уникальные физико-механические и теплофизические характеристики, что делает их практически безальтернативными материалами во многих областях применения, таких, как машиностроение, оснастка оборудования для получения и исследования высокотемпературных материалов и, безусловно, авиационно-космическая отрасль. Однако, время эксплуатации УУКМ в кислородсодержащей атмосфере при температурах более 500°C ограничено вследствие начала их активного окисления. Объемное силицирование, как установлено, в том числе, самим автором, в

полной мере данной проблемы не решает, поэтому возникла потребность в поверхностной модификации УУКМ для защиты углеродной фазовой составляющей материала от окисления. Таким образом, тема диссертационной работы Бардина Николая Григорьевича несомненно является актуальной.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация в полном объеме содержит все необходимые разделы научной работы и состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных выводов и списка использованных литературных источников из 122 наименований. Материал работы изложен на 145 страницах машинописного текста, содержит 27 таблиц, 52 рисунка и 30 формул.

Во введении автором сформулирована актуальность работы, заключающаяся в необходимости модификации поверхности углерод-углеродных композитов с целью повышения стойкости к окислению для расширения областей их применения при температурах более 1400°C в кислородсодержащих атмосферах. Кроме того, сформулированы цель и необходимые для ее достижения задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе проведен анализ результатов исследований многих отечественных и зарубежных авторов по тематике диссертации, на основании которого сделаны следующие выводы. Во-первых, углерод-углеродные композиты являются перспективными материалами, свойства которых можно регулировать в широких пределах изменением схемы и числа направлений армирования, методов получения, типа углеродной матрицы и армирующего наполнителя. Во-вторых, несмотря на высокие физико-механические и теплофизические характеристики, УУКМ обладают низкой стойкостью к окислению: активная потеря массы на воздухе начинается уже при 500°C. В-третьих, показано, что в некоторой степени данную проблему может решить объемная пропитка пористого углеродного материала расплавом кремния (силицирование) с целью формирования карбидной фазы. При этом

представлены основные способы силицирования, проведен анализ их достоинств и недостатков. Рассмотрены результаты исследований по механизму окисления материалов типа C-SiC, а затем автор высказывает предположение, что основной причиной незначительного повышения окислительной стойкости УУКМ после объемной пропитки жидким кремнием является большая площадь выхода на поверхность материала углеродной фазовой составляющей, в особенности после снятия наплывов кремния с поверхности УУКМ на токарном станке. Далее сделан вывод о необходимости нанесения противоокислительных покрытий на УУКМ с целью повышения их термохимической стойкости в кислородсодержащей высокотемпературной атмосфере. Проведен разбор основных типов и способов нанесения покрытий, которые могут быть получены на углеродном композите. В конце обзора литературы Бардин Н.Г. заключает, что наиболее перспективными могут быть покрытия на основе карбида кремния с добавками боридов тугоплавких металлов, таких как ZrB_2 и HfB_2 , способствующих формированию на поверхности материала оксидных слоев, препятствующих диффузии кислорода в глубь материала. Отмечается, что разработке простого с технологической точки зрения способа нанесения таких покрытий на УУКМ, позволяющего начать его применение в производстве, следует уделить особое внимание.

Во второй главе автор приводит перечисление методов исследования углерод-углеродных подложек и покрытий, основными из которых являются: метод А.А. Глаголева для определения содержания фаз в покрытиях; рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ на дифрактометре «ДРОН-4»; исследование микроструктуры, толщины и элементного состава покрытий на инвертированном металлографическом микроскопе Axio Observer A1m (Carl Zeiss) и сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX с энергодисперсионной рентгеновской приставкой (EDX); определение динамической вязкости шликерной суспензии на ротационном вискозиметре Брукфильда dv-II+pro и капиллярном вискозиметре ВПЖ-2; измерение микротвердости покрытий на приборе ПМТ-3М вдавливанием в

поверхностный слой алмазного наконечника Виккерса по методу восстановленного отпечатка; испытания стойкости к окислению УУКМ с покрытием в среде «спокойного» воздуха в печи с хромит-лантановыми нагревателями и в потоке диссоциированного воздуха на высокочастотном плазмотроне ВГУ-4.

В третьей главе приведены исходные материалы, используемые в диссертационной работе, а также обоснован их выбор. Достаточно подробно представлены технологические схемы получения материала подложек и покрытий для них методами осаждения кремния из пара и шликерно-обжиговым способом, в том числе с введением порошков тугоплавких боридов. Метод парофазного силицирования состоял в создании высокой концентрации паров кремния в реакторе из силицированного графита, внутри которого помещались образцы подложек из УУКМ. Основными регулируемыми параметрами в процессе получения покрытия были температура и время осаждения кремния из паровой фазы. Шликерно-обжиговый способ заключался в нанесении кистью на поверхность УУКМ суспензии, в которой дисперсионной средой был водный раствор полианионной целлюлозы ПАЦ-В, а дисперсной фазой служили композиции порошков Si+C или Me(Zr, Hf)B₂+Si+C. Вязкость суспензии регулировалась варьированием концентрации полианионной целлюлозы в водном растворе и содержанием дисперсной фазы в шликере.

Четвертая глава содержит обсуждение основных результатов, полученных в диссертационной работе.

В разделе 4.1 представлены результаты исследования толщины и фазового состава полученных на УУКМ покрытий методом парофазного силицирования. Приведены кинетические кривые роста слоя карбидной фазы на поверхности УУКМ, которые имеют два участка с переходом характера зависимостей от параболического в экспоненциальный. Приводится рассчитанное значение энергии активации, после чего автор сравнивает кинетику образования слоя SiC при парофазном и жидкофазном силицировании. На основании результатов проведенных исследований

делается заключение о том, что повышать температуру и время процесса силицирования из паровой фазы поверхности УУКМ для повышения содержания карбидной фазы следует крайне осторожно во избежание образования дефектов в виде трещин в разрабатываемом покрытии. Появление трещин автор объясняет локальным разогревом, вызванным экзотермическим тепловым эффектом от процессов растворения углерода в расплаве кремния и рекристаллизации карбида кремния.

В разделе 4.2 показаны результаты исследований по влиянию различных параметров получения покрытия SiC-Si по шликерно-обжиговой технологии на его характеристики. Автором установлено, что существуют определенные значения вязкости шликерной суспензии (250–260 мПа·с), при которых на УУКМ можно получить бездефектное покрытие SiC-Si толщиной более 50 мкм и микротвердостью порядка 18 ГПа. Уменьшение вязкости шликерной суспензии приводит к неравномерному распределению компонентов покрытия в его объеме, а повышение вязкости увеличивает неравномерность покрытия по толщине. Фазовый состав покрытия можно регулировать изменением массового соотношения компонентов дисперсной фазы, гранулометрического состава и типа углеродного наполнителя, а также температурно-временных условий протекания процесса синтеза карбида кремния. Полученные данные позволили дать некоторые полезные рекомендации для разработки в дальнейшем технологии нанесения покрытий карбидного класса шликерно-обжиговым методом.

В разделе 4.3 автором приводятся результаты исследований по влиянию добавок тугоплавких боридов циркония и гафния на физико-механические характеристики, фазовый состав, толщину и дефектность покрытия SiC-Si, полученного шликерно-обжиговым методом. Были сделаны следующие важные выводы: добавление в шликерную суспензию порошков боридов в количестве до 10 мас.% значительно увеличивает ее динамическую вязкость с превышением максимально допустимого значения, определенного автором ранее. Таким образом, необходимо уменьшение содержания дисперсной фазы в шликере с 30 до 20 мас.%. При концентрации ZrB_2 и HfB_2

≥ 60 мас.% покрытие получается дефектным с пониженной микротвердостью вследствие, как объясняется автором, разницы в коэффициентах термического расширения боридов и подложки. Обнаружено, что оптимальным является следующий состав дисперсной фазы: 50 мас. % $\text{Me}(\text{Zr}, \text{Hf})\text{B}_2 + 30$ мас. % $\text{Si} + 20$ мас.% C . Показано, что эффективным приемом уменьшения дефектности покрытия с увеличением микротвердости является предварительное нанесение на УУКМ промежуточного слоя SiC-Si толщиной 40–50 мкм.

Раздел 4.4 содержит результаты итоговых испытаний УУКМ с нанесенными покрытиями на стойкость к окислению в среде «спокойного» и потоке диссоциированного воздуха. При этом автором достигнуты следующие важные результаты: парофазное и шликерно-обжиговое покрытие из карбида кремния заметно снижает скорость потери массы образцов УУКМ при выдержке в воздушной атмосфере до температуры 1600 °С и увеличивает энергию активации процесса окисления УУКМ более, чем в 2,5 раза. Введение в исходный шликер добавок тугоплавких боридов циркония и гафния уменьшает скорость окисления материала подложки при данных условиях на три порядка по сравнению с несилицированным углерод-углеродным композитом, энергия активации процесса окисления УУКМ при этом выше в 3,2 раза. Результаты предварительных исследований в среде «спокойного» воздуха были подкреплены испытаниями материалов с покрытиями на плазмотроне. УУКМ с покрытием $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ не имел потери массы и не претерпел структурных изменений в следующих условиях испытания: максимальная температура – 2000°С, время – 800 с. Рентгенофазовый анализ покрытия после испытаний позволил соискателю сделать заключение: основным механизмом защиты покрытия $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ от окисления в высокотемпературной воздушной атмосфере до температур 1600 °С является образование на его поверхности пленки, состоящей из аморфной стекловидной фазы и кристаллических оксидов SiO_2 различных модификаций, а при более высоких температурах – формирование HfO_2 и HfSiO_4 .

Новизна исследования и полученных результатов.

Новизна исследования, проведенного в диссертационной работе Бардина Н.Г., заключается в получении кинетических закономерностей при образовании SiC в процессе конденсации Si из паровой фазы на поверхности углеродного композита. Показано, что кривые роста слоя SiC при парофазном силицировании имеют более сложный характер, нежели при жидкофазном, что объясняется многостадийностью процесса образования карбида кремния и наличием значительного экзотермического эффекта на разных стадиях.

Автором также выявлена взаимосвязь между параметрами получения и свойствами покрытия SiC-Si, сформированного по шликерно-обжиговой технологии, что в дальнейшем позволит целенаправленно регулировать физико-механические характеристики разрабатываемого покрытия, а также его толщину и содержание фазы карбида кремния путем изменения реологических свойств шликерной суспензии, состава и размера частиц порошков дисперсной фазы и температурно-временных условий синтеза SiC на поверхности УУКМ.

Установлено, что добавки тугоплавких боридов ZrB_2 и HfB_2 в количестве 50 мас. % в исходный шликер значительно улучшают стойкость к окислению покрытия SiC-Si: скорость окисления УУКМ с покрытием понижается на три порядка, энергия активации процесса повышается в среднем более, чем в 3 раза.

Посредством рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа покрытия HfB_2 -SiC-Si после испытаний в высокоэнтальпийном плазменном потоке определено, что повышение стойкости УУКМ в результате введения в шликерную суспензию добавки борида гафния обусловлено образованием на поверхности покрытия фазы, состоящей из кристаллических оксидов SiO_2 при температурах до 1600 °С, из HfO_2 и $HfSiO_4$ при более высоких температурах.

Практическая значимость результатов диссертационной работы.

Диссертационная работа Бардина Н.Г. имеет высокую практическую значимость, так как автору не только удалось разработать бездефектные покрытия типа SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si на углерод-углеродном композите осаждением кремния из паровой фазы и шликерно-обжиговым способом, но и на основании проведенных исследований подобрать оптимальные параметры их формирования, что, очевидно, даст толчок к созданию в дальнейшем промышленной технологии получения покрытий такого класса на УУКМ. При этом определено, что для синтеза покрытия SiC-Si с содержанием карбида кремния до 97 об % методом парофазного силицирования необходимы следующие технологические параметры: температура 1700–1850 °С, время выдержки 3–20 мин для получения покрытий толщиной 2–20 мкм, 1900–1950 °С, 3–10 мин для покрытий толщиной 20–40 мкм.

Показано, что получению по шликерно-обжиговой технологии слоя SiC-Si с содержанием карбида кремния не менее 95 об.%, толщиной около 50 мкм и микротвердостью до 18 ГПа способствует нанесение на подложку одного слоя шликерной суспензии вязкостью ~ 250-260 мПа·с, составом дисперсной фазы 60 мас. % Si + 40 мас.% С. В качестве наполнителя целесообразно использовать углерод с низкой степенью структурной упорядоченности и преобладающим размером частиц < 10 мкм. Необходимый температурно-временной режим для синтеза плотного карбидного слоя: 1850 °С, ≤ 15 мин или 1950 °С, ≤ 5 мин.

Правильность выбранных автором научных подходов к созданию покрытий типа SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si для углеродных материалов доказана результатами исследований окислительной стойкости УУКМ с данными покрытиями в среде «спокойного» и потоке диссоциированного воздуха. УУКМ с нанесенными покрытиями имеют намного меньшую скорость окисления, чем высокоплотный и объемно-силицированный 4D-L-УУКМ. При испытаниях на плазмотроне в одних и тех же условиях у углеродных композитов с покрытиями был меньший унос массы по

сравнению с материалами без них. УУКМ с покрытием $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ при максимальных температурах 1500°C за 2700 с и 2000°C за 800 с не претерпел изменений. Таким образом, покрытия SiC-Si , $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ и $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ могут быть использованы в качестве защитных от окисления для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов в среде диссоциированного воздуха при высоких температурах.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Полученные в данной диссертационной работе результаты исследований и выводы могут быть использованы при разработке технологии нанесения жаростойких покрытий SiC-Si и $\text{Me}(\text{Zr, Hf})\text{B}_2\text{-SiC-Si}$ осаждением кремния из паровой фазы и шликерно-обжиговым методом. Полученные по таким технологиям углерод-углеродные композиты с покрытиями вполне могут найти применение в качестве, например, конструкций теплозащиты для космических аппаратов и высокотемпературных установок, работающих в воздушной атмосфере. Кроме вышеперечисленного автору работы можно рекомендовать проведение в дальнейшем дополнительных испытаний по исследованию фрикционных свойств силицированных УУКМ, так как данный тип материалов, как показывает практика, является довольно перспективным для использования в тормозных системах автомобилей, скоростных поездов и самолетов.

Основные замечания по работе

1. Остается неясным, каким образом связаны температура и время продолжительности силицирования УУКМ из паровой фазы с образованием дефектов в виде трещин в покрытии.

2. Из работы не совсем понятно, участвует ли углерод подложки в формировании защитного слоя из карбида кремния по шликерно-обжиговой технологии.

3. В работе отмечается, что закономерность формирования слоя SiC на поверхности УУКМ при парофазном силицировании отличается от

жидкофазного силицирования. Следовало подробнее объяснить, с чем это связано.

4. На поверхность УУКМ наносится композиция, содержащая дисперсные дибориды гафния (циркония) с углеродом и кремнием. В процессе испытаний на поверхности покрытия образуются диоксиды кремния и гафния (циркония). Из работы не совсем ясно, почему вводятся в композицию именно дибориды, а не сразу диоксиды металлов.

Сделанные замечания не затрагивают основные полученные результаты и не умаляют впечатления от рассматриваемой диссертации как от законченной научно-квалификационной работы, выполненной на современном научно-техническом уровне.

Заключение

Диссертационная работа Бардина Н.Г. на тему «Жаростойкие покрытия для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне на актуальную тему, в которой получены новые и важные сведения о способах модификации поверхности углеродных материалов с целью повышения их окислительной стойкости посредством нанесения жаростойких покрытий карбидного и боридо-карбидного класса технологичным способом, что значительно расширит области применения углеродных и углерод-карбидокремниевых композитов.

По тематике, методам исследования и предложенным научным положениям диссертация Бардина Н.Г. соответствует паспорту специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов (пп. 1, 2 и 4 формулы специальности и п. 1.2 области исследований):

Формулы специальности:

п. 1: В качестве объектов исследования: «Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы (СиТНМ), включающие: по химическому составу – оксиды, силикаты, неметаллические углеродсодержащие

материалы, карбиды, бориды, по структуре слагающих фаз – аморфные, кристаллические (поликристаллические), по особенностям технологии, строению и функциональному назначению – керамика, огнеупоры, композиционные материалы на основе SiТНМ (композиционные керамические), по размерным параметрам – порошковые, волокна, покрытия, объемные (монокристаллические материалы)».

п. 2: «Физико-химические принципы технологии материалов и изделий из SiТНМ, включают стадии подготовки исходных материалов, смешивания и гомогенизации компонентов, высокотемпературных процессов. Конструирование изделий и оснастки. Технологические схемы производства материалов и изделий, применяемое оборудование».

п. 4: «Решение проблемы «состав-структура-свойство» для конденсированных поли- и монодисперсных систем».

Области исследований: п. 1.2: «Керамические и огнеупорные материалы и изделия на их основе. Получение исходных материалов, в том числе порошков с требуемой структурой (химическим и фазовым составом, формой частиц, размером, распределением по размеру); смешивание компонентов; формование заготовок; процессы обжига и спекания...»

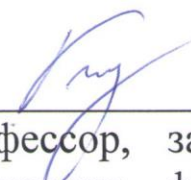
По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 8 статей в научных изданиях, рецензируемых ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, а также 7 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы и достигнутые в ней результаты.


Диссертация Бардина Николая Григорьевича отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями от 21.04.2016 г. № 335), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Диссертационная работа Бардина Николая Григорьевича «Жаростойкие покрытия для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов» заслушана, а отзыв на нее одобрен на заседании семинара кафедры физики конденсированного состояния физического факультета ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» 02 марта 2020 г. (протокол заседания № 2).

Председатель семинара:

Бучельников Василий Дмитриевич, 
Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики конденсированного состояния физического факультета ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», тел.: +7(351)799-71-17, e-mail: buche@csu.ru

Отзыв составил:

Тюменцев Василий Александрович, 
Доктор химических наук, профессор кафедры физики конденсированного состояния физического факультета ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», тел.: +7(351)799-71-17, e-mail: tyum@csu.ru

Подписи Бучельникова Василия Дмитриевича и Тюменцева Василия Александровича удостоверяю:


Специалист по кадрам

В.И.Акутина

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ЧелГУ»), 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129, тел.: +7(351)799-71-01, e-mail: odou@csu.ru