

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Бардина Николая Григорьевича, выполненную на тему «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 исследования.

Среди конструкционных материалов для высокотемпературного применения особое место занимают современные углеродные материалы – искусственные графиты, углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) и углерод-керамические композиционные материалы (УККМ). УУКМ применяют для конструкций, работающих в условиях действия высоких механических и тепловых нагрузок в химически инертных средах или кратковременно в химически активных средах. Они обладают особым сочетанием эксплуатационных свойств, не доступных для других конструкционных материалов. Это делает их наиболее перспективными для широкого спектра применений как в ракетно-космической, так и в других отраслях промышленности.

Вместе с тем, значительные усилия предпринимаются для улучшения технологических и эксплуатационных свойств УУКМ. В частности, ставятся задачи сокращения все еще достаточно высокой стоимости производства изделий из УУКМ, повышения их эрозионной стойкости. Повышение окислительной и эрозионной стойкости достигается от внедрения в структуру композиционного материала окислительностойких керамических соединений в виде компонентов матриц, керамических волокон и внешних покрытий. Для относительно высоких температур эксплуатации, как правило выше 1800...2000°C, наиболее перспективными считаются керамические соединения системы на основе карбида кремния и карбидов и/или боридов тугоплавких металлов ($MeC-SiC$, MeB_2-SiC), где в качестве тугоплавкого металла чаще всего рассматривают Zr и Hf.

Однако, введение в объем керамических компонентов снижает некоторые механические характеристики композиционного материала, а сами технологические процессы формирования керамических матриц более сложны, ресурсоза-

тратны и менее отработаны. Руководствуясь этими практически значимыми соображениями, исследователи в различных странах Мира, в т.ч. и Бардин Н. Г. в диссертационной работе, проводят поиск путей защиты УУКМ от окисления за счет только внешних покрытий без нарушения рецептуры и технологии производства самих УУКМ.

Не вызывает сомнения актуальность сформулированной автором задачи разработки технологического способа формирования жаростойкого покрытия для УУКМ, позволяющего применять его в промышленном масштабе.

С учетом вышеуказанного, тема диссертационной работы Бардина Н. Г., посвященная созданию жаростойкого покрытия, представляется своевременной и в целом актуальной.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Структура и логика изложения соответствуют поставленным в диссертации задачам исследования. Представленная на защиту работа содержит результаты комплексных исследований основных научных и практических проблем, связанных с созданием защитных керамических покрытий для УУКМ.

Для решения поставленных задач автор опирается на сочетание современных теоретических и экспериментальных методов по комплексной оценке механизмов формирования тугоплавких керамических покрытий на поверхности УУКМ. Результаты разработки подтверждены высокотемпературными испытаниями в окислительной среде, в т.ч. в потоке диссоциированной плазмы. Реализация этой методологии обеспечивает возможность целенаправленного проектирования технологических процессов формирования покрытий с требуемыми структурой и функциональными свойствами.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, кратко охарактеризована степень научной разработанности проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, определены его объект и предмет, приведены наиболее существенные результаты работы, выносимые на защиту и обладающие научной, практической значимостью и новизной.

В первой главе исследования автор проводит обзор литературных данных по углерод-углеродным композиционным материалам и керамическим покрытиям, их компонентам, методам получения компонентов. Обзор литературы носит, несомненно, аналитический характер и логично подводит к формулированию частных целей и задач экспериментальных исследований.

Во второй главе исследования автор описывает методики исследования структурных характеристик УУКМ материалов; вязкости и гранулометрического состава сырьевых компонентов и полуфабрикатов; структурных характеристик, фазового состава и функциональных характеристик керамических покрытий.

В третьей главе приведено описание исходных материалов и УУКМ подложек, представлены результаты экспериментальных исследований по нанесению однослойных покрытий состава SiC-Si и двухслойных покрытий состава (SiC-Si)+Me(Zr, Hf) B_2 -SiC-Si.

В четвертой главе автор анализирует полученные результаты. Результаты представлены в удобных для анализа графическом и табличном вариантах. Автор даёт пояснение наиболее вероятных, по его мнению, причин характеров зависимостей и взаимному влиянию технологических характеристик на полученные результаты.

В выводах к диссертационной работе кратко обобщены основные результаты исследования.

Использование современных методов и методик исследования, тщательный анализ полученных экспериментальных данных, обеспечили достоверность полученных результатов.

Таким образом, на основе анализа предметной области, адекватной постановки научной проблемы и частных задач исследования, корректного применения методов исследования получены достоверные и обоснованные результаты.

Новизна положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Наиболее важными результатами исследования, характеризующими его новизну, являются:

- 1) Зависимости технологических параметров, с помощью которых можно регулировать характеристики покрытия SiC-Si полученного шликерно-обжиговым способом, в т.ч. его микротвердость и окислительную стойкость.
- 2) Результаты сравнительных исследований окислительной стойкости УУКМ, объемносилицированного УУКМ и УУКМ с покрытиями в потоке диссоциированного воздуха.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов.

Не вызывает сомнения значимость результатов, представленных в диссертационной работе, для практического решения проблем защиты от окисления углерод-углеродных композиционных материалов. Предложенная двухслойная структура защитного покрытия и методы её формирования не имеют известных аналогов в России и перспективна для внедрения.

Полученные в результате проведенных исследований данные позволили сформулировать практически значимые рекомендации по оптимальным режимам разработанных технологических процессов получения защитных покрытий.

Положительным является тот факт, что данная работа ориентирована на разработку экономически эффективной промышленно реализуемой технологии формирования защитного покрытия. Внедрение технологии в промышленных условиях может быть реализовано на действующем оборудовании и, следовательно, не потребует переоснащения имеющихся в России производств высоко-

температурных композиционных материалов. Убедительные результаты газодинамических испытаний способствуют повышению возможности внедрения.

Особо следует отметить практическую полезность выполненных исследований для современного материаловедения, а созданная автором комплексная методология разработки и исследования защитных покрытий для УУКМ, безусловно, является научной базой для проведения дальнейших исследований в направлении расширения области эффективного применения разработанных технологий и материалов.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты работы Бардина Н.Г. могут быть рекомендованы для практической реализации на предприятиях различной формы собственности для производства изделий из УУКМ различного функционального применения, в деятельности научно-производственных организаций, связанных с разработкой современных жаростойких изделий, а также в соответствующих курсах лекций, связанных с подготовкой бакалавров и магистров в области материаловедения и технологии современных углеграфитовых материалов.

Замечания по содержанию и оформлению диссертации.

Экспериментальную и исследовательскую части диссертации можно разделить на три блока: первый описан в разделах 3.3 и 4.1 – исследование поверхностного силицирования УУКМ парофазным методом; второй (разделы 3.4 и 4.2) про шликерно-обжиговые покрытия системы SiC-Si и третий про внешние шликерно-обжиговые покрытия системы MeB₂-SiC (разделы 3.4 и 4.3), где в качестве тугоплавкого борида используется HfB₂ или ZrB₂. К сожалению, автору не полностью удалось логически связать первый блок с остальными. Научная новизна, актуальность и практическая значимость второго и третьего блока диссертационной работы не вызывает сомнения.

В тексте диссертации автор периодически неточно использует общепринятую терминологию. Одновременно в обзоре литературы около 40% источников, непосредственно влияющих на аналитические выкладки для поставки задач диссертационной работы, имеют давность более 20 лет при примерно 40 летней истории разработки высокотемпературных композиционных материалов в России и Мире. От этого трактовка некоторых источников литературы и результатов работы воспринимается некорректно.

Так, в 1.1.1 указывается объемное содержание волокон 75% в структурах со схемой армирования 4D. При этом термин «объемное содержание волокна» применим к композиционному материалу, а не к его полуфабрикатам.

В п.1.1.1 употребляется термин «плетение» в следующем контексте «плетения каркасов из углеродных стержней». Согласно принятой терминологии термин «плетение» означает процесс изготовления текстильного изделия за счет перевивания нитей между собой. Перевивание нитей в стержневых каркасах отсутствует. Более корректным тут может считаться термин «сборка каркасов».

На стр. 31 имеется неточность: «В [44] установлено, что пироуглерод имеет более высокую стойкость к окислению за счет повышенной плотности по сравнению с другими марками конструкционных графитов, препятствующей диффузии окислителя вглубь углеродного материала». При этом в таблице 1.2 на странице 28, данные из которой подкреплены этой же ссылкой, наивысшее цифровое значение скорости окисления среди углеграфитовых материалов имеет пиролитический углерод.

На странице 31 имеется описка или неточный перевод: «В работах [55, 56] авторы предлагают наносить пироуглеродное покрытие шликерным методом в первом случае и при помощи газофазного осаждения пироуглерода на нагретую поверхность из смеси водорода и тетрахлорида углерода при температуре 950–1350 °С и атмосферном давлении во втором случае». Однако, термин «пироуглеродное покрытие» однозначно фиксирует метод его нанесения – химическое осаждение из газовой фазы.

Стр. 35: «Из четырех представленных выше способов получения C/C-SiC-композитов именно метод пропитки пористой углерод-углеродной заготовки расплавленным кремнием (LSI) представляется наиболее предпочтительным». Следует сказать, что для более корректного восприятия столь категоричного заключения необходимо технико-экономическое обоснование применительно к конкретному объекту производства с учетом его серийности. Дискуссионность данного заключения подтверждается промышленно освоенными технологиями CVI и LSI получения деталей УККМ C/C-SiC для гражданского применения.

В разделе 4.1 на стр. 89-91 представлены кинетические зависимости роста слоя карбида кремния в зависимости от температуры и длительности выдержки. Полученные зависимости (рисунок 4.3) не согласуются с общеизвестными данными, представленными в т.ч. в классических работах НИИГрафит. Вероятно, наличие доверительных интервалов и указание количества экспериментов, кроющихся за точками на графике, позволили бы более корректно понять причины такого характера представленных зависимостей. При анализе характера зависимостей автором допущена серия логических ошибок в части описания эксперимента и наблюдаемой микроструктуры материала, причин наличия параболического участка на графике. В части описания эксперимента и наблюдаемой микроструктуры материала следует понимать, что наличие свободного кремния в структуре покрытия однозначно маркирует процесс силицирования как жидкофазный со всеми характерными для него стадиями. В части причин наличия параболического и далее экспоненциального участков автор указывает диффузию атомов углерода, которая, несомненно, имеет место, но носит логарифмический характер.

В разделе 4.2 при анализе результатов упущены процессы взаимодействия кремния из шликерной массы с углеродными компонентами подложки, не проанализирован визуально наблюдаемый на фотографиях градиент фазового состава покрытия.

На стр. 114-115 представлены результаты исследования окислительной стойкости УУКМ с покрытиями. При этом указано, что время выдержки при

максимальной температуре менялось от 0 до 140 минут. На графике (рисунок 4.17) не понятно, при каких временных экспозициях получены экспериментальные точки и корректно ли их сравнение в двухмерных координатах. При анализе графика необходимо было отметить, что нелинейный характер зависимости окисления УУКМ скрывает в себе методические погрешности эксперимента. Также следовало бы пояснить причины неожиданного местоположения на графике объемносилицированного УУКМ, который показал большую скорость окисления, чем УУКМ с карбидокремниевыми покрытиями. Вероятно, причина в некорректной постановке эксперимента: проведении механической обработки объемносилицированного УУКМ которая привела к выходу углеродных фаз на внешнюю поверхность образцов

На стр. 116 в таблице 4.10 указаны энергии активации процессов окисления испытанных материалов. К сожалению, не указана методика и точность определения энергий активации, что затрудняет их сравнительный анализ. Учитывая, что точность определения энергий активации высокотемпературных гетерофазных процессов редко превышает 10-15%, можно предположить, что энергии активации процессов окисления всех УУКМ с покрытием одинаковы и установлены по возрастанию искусственно.

На стр. 121 в таблице 4.13 не указано для какого компонента – УУКМ подложки или покрытия приведен фазовый состав. Кроме того точность количественного определения фазового состава таких материалов перекрывает указанные различия в составах до и после испытаний.

С учетом некорректного анализа и интерпретации результатов парофазного силицирования УУКМ первый вывод диссертации о различии энергий активации процессов жидкофазного и парофазного силицирования (кроме того в диссертации значения энергий активации указаны без доверительных интервалов и отсутствует описание метода определения энергии активации) может быть подвергнут сомнению.

Второй вывод диссертации повторяет общеизвестные цифры, включенные в т.ч. в серийные технологические процессы. Режимы процесса парофазного сили-

цирования определены в конце 1990-х начале 2000-х годов в НИИГрафит, а позднее были уточнены и адаптированы для промышленных технологий специалистами АО «УНИИКМ» и АО «Композит».

Выводы 3, 4, 5, 6, 7 корректны с учетом, представленной в диссертации экспериментальной информации и, как упоминалось выше, имеют несомненную научную новизну и практическую значимость.

Вывод 8 представляется корректным, но, поскольку состав защитной стеклофазы на поверхности материала зависит только от химического состава композиционного материала, включая покрытие, то представленная информация повторяет общеизвестные данные.

Указанные замечания не снижают научную и практическую значимость полученных результатов и не влияют на положительную **интегральную оценку** диссертационной работы Бардина Н.Г., а скорее являются пожеланием по дальнейшему расширению и углублению научных направлений, представленных в работе.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Диссертационное исследование Бардина Н.Г. на тему «Жаростойкие покрытия для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов» выполнено на актуальную тему, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, имеет теоретическую и практическую значимость.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, в целом обоснованы. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и имеют несомненную практическую значимость.

Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Основные результаты диссертации изложены в 8 публикациях в научных изданиях, рецензируемых ВАК при Министерстве науки и высшего образования

РФ, а также в тезисах 7 докладов на международных и всероссийских конференциях. Результаты апробированы научной общественностью и получили положительную оценку.

Выводы в целом обоснованы. Работа написана хорошим литературным языком, изложение материала последовательно.

Автореферат и публикации соискателя достаточно полно и адекватно отражают основное содержание диссертации.

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 разлагающихся фаз – аморфные кристаллические (поликристаллические), по особенностям технологии, строению и функциональному назначению – керамика, огнеупоры, композиционные материалы на основе СиТНМ (композиционные керамические), по размерным параметрам – порошковые, волокна, покрытия, объемные (монолитные материалы)».

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

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...».

Таким образом, диссертация Бардина Николая Григорьевича является научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научно-техническом уровне с привлечением современного оборудования, методов и методик исследования. Она представляет значительный научный и практический вклад в развитие технологии и материаловедения современных материалов и направлена, прежде всего, на решение важнейшей практической задачи создания защитных покрытий. Диссертационная работа соответствует требованиям п.9, п.10, п.11, п.12, п.13, п.14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

Начальник отдела Керামоматричных композиционных материалов АО «Композит», кандидат технических наук,



И.А. Тимофеев

Подпись И.А. Тимофеева УДОСТОВЕРЯЮ:

Ученый секретарь подсекции научно-технического совета АО «Композит»

Е.С. Сергеева

Официальный оппонент: Тимофеев Иван Анатольевич

Ученая степень: кандидат технических наук

Ученое звание:

Должность: начальник отдела Керَامоматричных композиционных материалов

Место работы: Акционерное общество «Композит»

Почтовый адрес: 141070, Россия, Московская область, г. Королев, ул. Гагарина, д.10А

Телефон: +7 905-544-96-98

Адрес электронной почты: Timofeev.ivan@mail.ru