

ОТЗЫВ

официального оппонента Шаяхметова Ульфата Шайхизамановича на диссертационную работу Бардина Николая Григорьевича 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

На отзыв представлена диссертационная работа, изложенная на 145 страницах машинописного текста, содержащая 27 таблиц, 52 рисунка, 30 формул, а также включающая введение, обзор литературы, методическую и экспериментальную часть, главу с обсуждением полученных результатов, основные выводы и список литературы, состоящий из 122 наименований.

Актуальность темы диссертации. В последние годы считается перспективным применение углерод-углеродных композитов (УУКМ) во многих областях, в том числе при высоких температурах, в силу их уникальных свойств: низкого удельного веса, термопрочности, малого коэффициента термического расширения (КТР), стабильности физико-механических и теплофизических характеристик при изменении температуры и т.д. Вместе с тем все более актуальным является повышение температуры и времени эксплуатации углерод-углеродных композитов в кислородсодержащих средах, так как низкая стойкость углерода к окислению делает очень ограниченным рабочий период УУКМ при температурах выше 500 °С. Диссертационная работа Бардина Николая Григорьевича как раз посвящена решению данной задачи путем нанесения на УУКМ жаростойких покрытий из карбида кремния и покрытий типа «борид-карбид кремния». Повышение окислительной стойкости углеродных композитов, несомненно, увеличит перспективы их использования и откроет для данного класса материалов новые сферы применения, например, теплозащита летательных аппаратов или огнеупорные элементы высокотемпературных установок.

Таким образом, тема диссертации Бардина Н.Г., целью которой была разработка жаростойкого покрытия для углеродных и углерод-

карбидокремниевых композиционных материалов, способного служить при температурах более 1400 °С в среде диссоциированного воздуха, безусловно является актуальной.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Научная новизна диссертационной работы Бардина Николая Григорьевича главным образом заключается в следующем:

1. Определены параметры, с помощью которых возможно регулирование характеристик карбидокремниевого покрытия, полученного шликерно-обжиговым методом. Выявлено, что увеличение соотношения компонентов дисперсной фазы до определенного максимума, снижение преобладающего размера частиц и степени трехмерной упорядоченности углеродного наполнителя, увеличение температуры синтеза SiC, а также времени выдержки приводят к повышению содержания карбидной фазы в покрытии. Для получения бездефектного покрытия с микротвердостью более 18 ГПа и толщиной порядка 50 мкм вязкость исходной шликерной суспензии, наносимой на поверхность подложки, должна находиться в определенном интервале значений, которое у автора составило 250-260 мПа·с. Выход вязкости за пределы данных значений приводит к получению покрытия неравномерной толщины со значительным количеством различного рода дефектов.

Важно отметить, что, в отличие от предшествующих работ по данной тематике, соискатель в своей работе в рамках шликерно-обжигового метода формировал покрытие типа SiC-Si прямым синтезом из элементов и для этого способа были проведены исследования влияния различных параметров получения покрытия на его характеристики, целью которых было создание бездефектного покрытия с максимумом содержания SiC, высокой микротвердостью и высокой стойкостью в атмосфере диссоциированного воздуха. Достоинством данного метода является то, что фаза карбида кремния активно образуется не только в объеме покрытия, но и на границе

раздела покрытие/подложка, что обеспечивает высокую прочность сцепления покрытия с подложкой, обусловленную химической связью. Кроме того, очевидным преимуществом шликерно-обжигового способа, в отличие, например, от парожидкофазного силицирования, является возможность добавления порошков тугоплавких боридов в исходный шликер для дальнейшего увеличения стойкости УУКМ к окислению.

2. Показано, что для увеличения микротвердости основных покрытий типа ZrB_2 -SiC-Si и HfB_2 -SiC-Si на 15 и 13 % соответственно необходимо нанесение между ними и подложкой УУКМ промежуточного карбидного подслоя толщиной 40–50 мкм. Данный прием, по-видимому, нивелирует разницу между коэффициентами термического расширения подложки и покрытия со значительным количеством боридной фазы.

3. Выявлено, что введение в исходную шликерную суспензию 50 мас. % добавок тугоплавких боридов ZrB_2 и HfB_2 положительно сказывается на окислительной стойкости покрытия, полученного по шликерно-обжиговой технологии. Скорость окисления УУКМ с подобными покрытиями при этом снижается в среднем на три порядка.

4. С помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии автором установлен основной механизм защиты покрытия HfB_2 -SiC-Si, полученного шликерно-обжиговым методом, от окисления в среде диссоциированного воздуха: до 1600 °С – образование аморфной составляющей с кристаллическими оксидами кремния, при более высоких температурах – формирование тугоплавких диоксида и ортосиликата гафния.

Значимость для науки и производства полученных автором результатов. Практическая значимость результатов, полученных Бардиным Николаем Григорьевичем в своей диссертационной работе, состоит в следующем:

1. Методом парофазного силицирования на углеродном композиционном материале сформированы бездефектные покрытия SiC-Si с содержанием карбидной фазы до 97 об. %. На основании проведенных исследований были определены интервалы температуры конденсации

кремния из пара (1700–1850 °С) и времени выдержки при максимальной температуре (3–20 мин), при которых возможно получение покрытий толщиной от 2 до 40 мкм.

2. Шликерно-обжиговым методом синтезированы покрытия SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si для углеродных и углерод-карбидокремниевых материалов, а также отработаны параметры их нанесения. Выявлено, что для формирования слоя SiC-Si с содержанием карбида кремния ~ 95 об. %, толщиной около 50 мкм и микротвердостью до 18 ГПа необходимо нанесение на подложку одного слоя шликерной суспензии вязкостью ~ 250 мПа·с, составом дисперсной фазы 60 мас. % Si + 40 мас. % С. При этом более предпочтительно использование в качестве наполнителя углерода с низкой степенью совершенства кристаллической структуры и преобладающим размером частиц < 10 мкм. Установлены температурно-временные режимы для синтеза бездефектного карбидокремниевоего слоя: температура силицирования 1850 °С, время выдержки ≤ 15 мин; температура силицирования 1950 °С, время выдержки ≤ 5 мин.

Для производства значимым является то, что в своей работе автор, вместо традиционно используемых карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и поливинилового спирта (ПВС), опробовал применение нового связующего – водного раствора высоковязкой полианионной целлюлозы марки ПАЦ-В. У данного полимера высокая растворимость в воде (более 98 %), высокая степень замещения (более 90), степень полимеризации (до 2000) и сопоставимый с КМЦ и ПВС коксовый остаток (порядка 25 %). За счет перечисленных характеристик можно добиваться высокой вязкости шликерной суспензии при использовании меньшего количества ПАЦ, что, плюс ко всему, снижает нежелательный вклад углерода, остающегося после пиролиза полианионной целлюлозы, в образование SiC.

3. Проведены испытания углеродных композитов с покрытиями SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si в потоке высокоэнтальпийного воздуха на плазмотроне в условиях, близких к натурным, что доказывает их

перспективность и позволяет рекомендовать данные типы покрытий в качестве защитных от окисления для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов в потоке диссоциированного воздуха при высоких температурах. Показано, что УУКМ с разработанными покрытиями в одних и тех же условиях испытаний имеют гораздо меньшую убыль массы, чем высокоплотный углерод-углеродный материал с армирующим каркасом схемы 4D-L (4D-L-УУКМ) и объемно-силицированный композит.

Дополнительным подтверждением значимости и актуальности диссертационной работы является то, что результаты проведенных исследований нашли применение при выполнении договора между АО «НИИГрафит» и АО «Корпорация «МИТ» от 03.10.2016 № 223/5483-Д. Для испытаний заказчику переданы опытные образцы из углерод-углеродного композита с покрытием из карбида кремния толщиной порядка 10 мкм, нанесенным методом парофазного силицирования. Кроме того, результаты работы использованы в учебном процессе в ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, заключающемся в подготовке бакалавров по направлению 18.03.01 и магистров по направлению 18.04.01 Химическая технология.

Общая характеристика работы. Рассматриваемая диссертация содержит все необходимые разделы научной-исследовательской работы и состоит из введения, четырех глав (обзор литературы, методическая часть, экспериментальная часть, обсуждение результатов), основных выводов и списка использованных источников из 122 наименований, что свидетельствует о ее завершенности.

Во введении изложены актуальность, цель работы, задачи для ее достижения, а также представлены научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Актуальность темы диссертации автор обосновывает необходимостью разработки технологичных методов поверхностной модификации углеродных материалов с целью повышения их

работоспособности в кислородсодержащей среде при температурах выше 1400 °С.

Первую главу соискатель посвятил обзору основных результатов по тематике диссертации, полученных как отечественными, так и зарубежными авторами. В частности, довольно большое внимание уделяется методам и исходным материалам для получения углерод-углеродных композитов, которые оказывают значительное влияние на характеристики УУКМ. Существуют некоторые способы повышения свойств углеродных композитов: термическая обработка (графитация), которая позволяет увеличить плотность и улучшить теплофизические характеристики УУКМ; термомеханическая обработка, повышающая пластические свойства углеродных материалов; воздействие галогенсодержащих соединений, влекущих за собой увеличение прочности материала более, чем на 20 %. Тем не менее, несмотря на высокие физико-механические, теплофизические характеристики и их стабильность при высоких температурах, УУКМ обладают низкой стойкостью к окислению на воздухе уже при 500 °С. Причем автором довольно подробно рассмотрены различные механизмы окисления углеродных материалов и сделан общий вывод по этому вопросу.

Объемное силицирование является довольно распространенным способом повышения жаростойкости УУКМ. В обзоре литературы отводится довольно большой раздел, посвященный способам получения силицированных УУКМ, факторам, влияющим на объемную пропитку пористых углеродных заготовок расплавом кремния, и механизму формирования карбидной фазы на поверхности пор материала. Данные исследования, по всей видимости, помогли автору интерпретировать те закономерности, которые он выявил в собственной работе. Наличие карбида кремния в значительной степени улучшает сопротивление композиционного материала высокотемпературной газовой эрозии в кислородсодержащей среде до температур порядка 1500 °С. Результаты исследований механизма окисления SiC различных авторов, представленные в обзоре литературы,

показывают, что активное окисление карбида кремния начинается при температурах выше 1200 °С. Плюс к этому, нужно учитывать, что эрозия углеродной составляющей композиционного материала при данных температурах будет иметь уже катастрофический характер. На основании этого соискатель делает вывод, что устойчивость материалов класса C/C-SiC при таких высоких температурах может быть обеспечена только на протяжении очень короткого периода времени. Таким образом, для повышения стойкости к окислению УУКМ необходимо нанесение на них жаростойких покрытий. Наиболее перспективными являются карбидокремниевые покрытия, содержащие тугоплавкие соединения, которые при взаимодействии с кислородом образуют оксидный слой, препятствующий проникновению кислорода в глубь материала. Особо отмечено, что следует уделить пристальное внимание разработке простого технологичного способа нанесения жаростойких покрытий на УУКМ, позволяющего начать его применение в промышленном масштабе.

Вторая глава состоит из подробного описания методик исследования углерод-углеродных подложек и покрытий, основными из которых в данной работе являлись: метод А.А. Глаголева для определения количественного фазового состава покрытий; 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 (СЭМ) Phenom ProX с энергодисперсионной рентгеновской приставкой (EDX); определение динамической вязкости шликерной суспензии на ротационном вискозиметре Брукфильда серии 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 углеродного материала и УУКМ с покрытием в среде статичного воздуха в печи с хромит-лантановыми нагревателями и в потоке

диссоциированного воздуха на высокочастотном плазмотроне ВГУ-4.

В начале третьей главы перечислены типы, характеристики и обоснован выбор исходных материалов, применяемых в диссертационной работе. Вторая часть третьей главы состоит из разделов с описанием технологии получения углеродных подложек и способов нанесения покрытий на них. Основная идея парофазного метода заключалась в создании высокой концентрации паров кремния в реакторе из силицированного графита, внутрь которого помещались образцы УУКМ. Толщина и фазовый состав покрытия SiC регулировались изменением температуры и времени конденсации кремния из паровой фазы на поверхность углеродного материала. Основные стадии шликерно-обжигового способа: приготовление связующего в виде водного раствора полианионной целлюлозы перемешиванием частиц ПАЦ-В в воде; получение шликерной суспензии смешиванием в водном растворе ПАЦ-В порошков дисперсной фазы (кремний и углерод); нанесение шликерной суспензии на поверхность подложек из 4D-L-УУКМ; сушка образцов в сушильном шкафу; термообработка образцов в электровакуумной печи для синтеза на поверхности углеродного материала покрытия из карбида кремния. Вязкость суспензии варьировали изменением концентрации полианионной целлюлозы в водном растворе и содержанием дисперсной фазы в шликере. Кроме того, проводилось исследование влияния на фазовый состав массового соотношения Si:C и гранулометрического состава компонентов дисперсной фазы, температурно-временного режима термообработки в электровакуумной печи, а также типа углеродного наполнителя, целью которого было формирование покрытия шликерно-обжиговым методом с максимальным содержанием карбида кремния.

В четвертой главе представлены разделы с обсуждением результатов экспериментов по получению покрытий на углеродном материале SiC-Si силицированием из паровой фазы, SiC-Si и MeB₂-SiC-Si по шликерно-

обжиговой технологии. В конце также представлены результаты испытаний УУКМ с покрытиями в среде диссоциированного воздуха.

В первом разделе четвертой главы на основании проведенных исследований закономерностей, выявленных при формировании покрытия SiC на УУКМ парофазным силицированием, сделаны следующие выводы: для получения бездефектного покрытия состава 97 об. % SiC + 3 об. % Si толщиной от 2 до 20 мкм процесс осаждения кремния из паровой фазы необходимо проводить в температурном интервале 1700–1850 °С в течение 3–20 мин, для получения покрытия толщиной от 20 до 40 мкм – в интервале 1900–1950 °С в течение 3–10 мин. Выход за пределы данных температурно-временных режимов приводит к значительному дефектообразованию в покрытии вследствие, как объясняется автором, значительного экзотермического эффекта. Выбор вышеперечисленных технологических параметров обоснован процессами, происходящими во время формирования карбидной фазы при парофазном силицировании поверхности УУКМ.

Во втором разделе обсуждены результаты исследований закономерностей при формировании покрытия SiC-Si на УУКМ шликерно-обжиговым методом с целью определения основных параметров, влияющих на толщину, фазовый состав данного покрытия и, соответственно, его работоспособность в среде диссоциированного воздуха. Использование шликерно-обжиговой технологии обосновано возможностью получения с его помощью покрытий на крупногабаритных изделиях, в отличие от метода парофазного силицирования, в том числе с применением различных добавок, вводимых в исходную шликерную суспензию. При этом в конце раздела были сделаны следующие заключения: повышение вязкости шликерной суспензии приводит к увеличению толщины покрытия, возрастанию неравномерности по толщине и дефектности, а также уменьшению микротвердости. Содержание карбида кремния в покрытии возрастает с увеличением массового соотношения компонентов дисперсной фазы (Si:C), снижением преобладающего размера частиц и степени трехмерной

упорядоченности углеродного наполнителя, повышением температуры и времени выдержки при силицировании.

Третий раздел четвертой главы посвящен анализу результатов исследований по влиянию количества добавок ZrB_2 и HfB_2 на изменение вязкости шликерной суспензии, а также на фазовый состав, микротвердость и дефектность покрытия $Me(Zr, Hf)B_2-SiC-Si$ с целью подбора концентрации боридов в исходном шликере для получения целостного слоя с повышенной жаростойкостью. Автором выявлено, что содержание боридов в исходном шликере более 60 мас. % приводит к снижению микротвердости покрытия, обусловленному большой разницей в коэффициентах термического расширения между подложкой и покрытием при данной концентрации боридов циркония и гафния. Для устранения данного недостатка в работе применяли предварительное нанесение между подложкой и основным покрытием слоя из карбида кремния с промежуточным значением КТР. Определено, что оптимальной толщиной этого подслоя, при которой микротвердость основного покрытия возрастает до 13 ГПа, является 40-50 мкм.

В четвертом разделе основное внимание уделялось обсуждению результатов испытаний УУКМ с покрытиями, полученными различными методами. Наиболее высокое значение конечно имеют результаты испытаний в струе высокоэнтальпийного воздуха на плазмотроне, которые продемонстрировали перспективность применения покрытий $SiC-Si$ и $Me(Zr, Hf)B_2-SiC-Si$, полученных парофазным и шликерно-обжиговым методами, в качестве жаростойких для углеродных и углерод-карбидокремниевых материалов при температурах выше 1400 °С. Важно, что в процессе испытаний при максимальной температуре 2000 °С в течение 800 с материал с покрытием с добавками тугоплавкого HfB_2 не претерпел структурных изменений и сохранил свою целостность. Барьером от проникновения кислорода в глубь УУКМ с покрытием такого типа выступает оксидная пленка, составляющими которой являются диоксиды кремния и

гафния, а также ортосиликат гафния, защищающие подложку от дальнейшей абляции.

Достоверность и обоснованность результатов работы. Диссертационная работа Бардина Н.Г. обладает высокой степенью обоснованности научных положений и выводов, так как в ней, во-первых, прослеживается логика при выборе направления и плана исследования, постановке цели и решаемых в работе задач, во-вторых, автор при интерпретировании собственных результатов практически не противоречит уже известным научным подходам и закономерностям, полученным в процессе разработки углерод-карбидокремниевых материалов, в-третьих, получаемые данные довольно корректно сопоставляются со сведениями в современных литературных источниках, полученными как отечественными, так и зарубежными авторами.

Достоверность достигнутых результатов также обоснована значительным массивом статистически обработанных экспериментальных данных, совпадающих между собой, и широким использованием в работе современных, надежных и опробованных методов исследования, обеспечивающих доказательную базу научных положений, выносимых на защиту.

Замечания по работе. Вместе с достоинствами диссертационной работы к ее содержанию имеется несколько замечаний и вопросов:

1) Стоило оценить влияние механической обработки поверхности подложки на нанесение слоя SiC-Si, так как это является одним из достаточно важных аспектов при нанесении покрытий.

2) В работе получены важные данные по кинетике образования слоя карбида кремния при осаждении Si из паровой фазы, но нет аналогичных кинетических данных для синтеза карбида кремния на границе раздела C/Si по шликерно-обжиговому методу.

3) Соискатель оценивает кинетику образования SiC на УУКМ. В связи с этим возникает вопрос: одинакова ли скорость образования слоя карбида кремния на матрице УУКМ и на стержнях из углеродных нитей?

4) Так как углерод-углеродный композит с разработанными покрытиями автор рассматривает в первую очередь как конструкционный материал, то стоило бы привести его физико-механические и теплофизические характеристики, в том числе, желательно, и при высоких температурах.

5) Нанесение покрытий в диссертации проводилось несколькими методами. В связи с этим считаю, что автору стоило уделить больше внимания сравнению применяемых методов с точки зрения их технологичности и предпочтительности для нанесения жаростойких покрытий на УУКМ.

6) Отмечены несколько неточностей в работе. Например, в таблице 4.8 в некоторых столбцах общее содержание фаз в покрытии превышает 100 об. %, что, возможно, является опечаткой. Также в нескольких случаях присутствует несоответствие цифр в тексте с теми, что указано в таблице. К примеру, в таблице 4.7 указано содержание SiC 95,1 об. %, тогда как в тексте говорится о 94,8 об. % концентрации карбида.

Сделанные замечания и вопросы не затрагивают основные выводы по диссертации и не ставят под сомнение достоверность и актуальность полученных автором результатов.

Заключение. Диссертационную работу Бардина Николая Григорьевича на тему «Жаростойкие покрытия для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов» можно считать законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему на высоком профессиональном уровне, где в полной мере решена важная задача повышения работоспособности углеродных и углерод-карбидокремниевых композитов в среде диссоциированного воздуха при

высокой температуре путем нанесения на них покрытий из карбида кремния с добавками тугоплавких боридов.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны, отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации и достигнутые в ней результаты.

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) по формулам 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 СиТНМ (композиционные керамические), по размерным параметрам – порошковые, волокна, покрытия, объемные (монокристаллические 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».

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...»

Диссертационная работа Бардина Николая Григорьевича соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения 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.

Официальный оппонент:

Шаяхметов Ульфат Шайхизаманович

доктор технических наук по специальности 05.17.11 –

Технология силикатных и тугоплавких неметаллических

материалов, профессор, заведующий кафедрой инженерной физики

и физики материалов Инженерного

факультета Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования

«Башкирский государственный университет»

Контактные данные:

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»

450078, Россия, г. Уфа, ул. Мингажева, д. 100

Тел.: +7(347)228-62-78, e-mail: rusairu@ufanet.ru

Подпись У.Ш. Шаяхметова удостоверяю

Ученый секретарь Ученого совета БашГУ



Баимова С.Р.

