

ОТЗЫВ

официального оппонента

к.т.н., доцента Кирюханцева-Корнеева Филиппа Владимировича

на диссертационную работу Лифанова Ивана Павловича «Разработка жаростойких покрытий на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 для обеспечения работоспособности жаропрочных углеродсодержащих материалов в скоростных высокоэнтальпийных потоках газов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Актуальность темы диссертации. Одной из приоритетных задач материаловедения является разработка функциональных защитных покрытий на конструкционные материалы, обеспечивающие работоспособность изделий из них в конкретных условиях эксплуатации. В настоящее время остро стоят практически нерешенные до сих пор задачи, связанные с разработкой эффективных жаростойких покрытий на жаропрочные материалы – сплавы на основе тугоплавких металлов, графит, УУКМ, УККМ и др., востребованные в динамично развивающихся аэрокосмической, ракетной, авиационной и др. отраслях промышленности. Среди них наиболее перспективными для широкого использования по праву считаются углеродсодержащие конструкционные материалы (УКМ), однако применение их в реальных изделиях существенно ограничено неспособностью противостоять воздействию высокотемпературных кислородсодержащих сред, особенно скоростных потоков газов. Существующие покрытия в значительной мере устраняют этот недостаток, однако как в отечественной, так и в зарубежной практике не решена задача создания жаростойких покрытий на рабочие температуры 1800-2200 °С. А это в свою очередь сдерживает разработку новых образцов авиационно-космической и ракетной техники. В связи с этим диссертационная работа И.П. Лифанова, посвященная разработке рецептур, технологии формирования и оценке эффективности защитного действия новых жаростойких покрытий для УКМ, бесспорно актуальна, своевременна и имеет существенное научно-прикладное значение.

Общая характеристика работы. Диссертация содержит введение, пять глав, общие выводы, список цитированных отечественных и зарубежных источников (всего 169 наименований) и приложение. Содержание работы изложено на 175 страницах, проиллюстрировано 58 рисунками в сочетании с 27 таблицами. Основные достижения работы, ее научная и практическая значимость отражены в 8-ми развернутых общих выводах, а также в заключениях к 1, 3, 4 и 5 главам.

По результатам изучения состояния вопроса и критического анализа имеющихся в открытой печати сведений в области защиты УКМ от высокотемпературной газовой коррозии,

эрозии и абляции диссертантом предложена оригинальная архитектура жаростойкого покрытия, обоснован выбор химической системы для ее реализации, составлен план эксперимента, включающий 15 точек в ранее неизученной системе $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, обоснован выбор метода синтеза порошковой керамики по схеме магнийтермического восстановления оксидов SiO_2 , ZrO_2 , MoO_3 и B_2O_3 .

На основании выполненных экспериментально-теоретических работ соискателем получен значительный объем данных, включающий результаты исследований структуры и фазового состава консолидированных керамик в исходном состоянии и после окисления на воздухе при 1400 и 1650 °С. Предложены механизмы окисления керамик, а также механизм и стадийность процессов химико-физического взаимодействия в системе $\text{ZrSi}_2\text{-ZrSiO}_4$. Эти результаты могут быть использованы специалистами при разработке составов высокотемпературных керамик конструкционного и функционального назначения. Комплексный анализ полученных данных совместно с решением задачи оптимизации позволили автору выбрать наиболее жаростойкие составы для разработки на их основе защитных покрытий на УКМ.

Следующим этапом диссертационного исследования стала разработка шликерной технологии формирования покрытий на УКМ. Автором экспериментально обоснован выбор связующего для приготовления шликерных суспензий, проведены синхронные термические измерения синтезированных порошков оптимальных составов и выбранного связующего, выполнены исследования формирования покрытий в системах $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ и $\text{Si-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, изучены фазовый состав и морфологические особенности их структуры. В итоге были разработаны рецептурные составы порошковой керамики и технология нанесения из них покрытий на C_f/SiC композиты, в комплексе обеспечивающие получение защитных слоев с требуемой архитектурой. Разработки успешно апробированы при нанесении покрытий на образцы из C_f/SiC и C_f/C композитов отечественного производства.

На заключительном этапе работы И.П. Лифановым исследована кинетика окисления созданных покрытий на воздухе при 1650°С, изучена эволюция структуры и фазового состава поверхностных и приповерхностных слоев, предложен механизм окисления. Особый интерес представляют приведенные результаты огневых газодинамических испытаний покрытий, выполненных в ФГУП ЦАГИ (г. Жуковский), в условиях воздействия набегающих потоков воздушной плазмы, имитирующих эксплуатационные условия деталей внешней теплозащиты перспективных спускаемых космических аппаратов. Выполнены исследования структуры, фазового состава и спектральной излучательной способности покрытий до и после испытаний, а также получены оценки каталитической активности покрытий, позволившие судить о механизме их работоспособности в динамических условиях агрессивного окисления и эрозионного уноса при рабочих температурах на поверхности 1800-2100°С.

Таким образом, поставленная в работе цель и сформулированные для ее достижения задачи в целом положительно решены, о чем свидетельствуют созданные технические решения и результаты их успешной апробации. Несомненным достоинством работы является применение большого количества стандартных и оригинальных методик исследования, высокотехнологичного оборудования и прецизионных приборов, а также комплексный подход, находящийся на стыке материаловедения, порошковой металлургии, технологии материалов, термодинамики.

Научную новизну диссертационного исследования составляют:

1. Установленные закономерности и механизмы окисления на воздухе при температурах 1400 и 1650 °С консолидированных керамик в системе $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-ZrSiO}_4$ при содержании фаз, мас. %: 23-64 ZrSi_2 , 7-22 MoSi_2 , 11-47 ZrB_2 , 0-20 ZrSiO_4 . Построенная адекватная математическая модель диаграммы «фазовый состав – жаростойкость» и решение задачи оптимизации составов для условий окисления на воздухе при 1650 °С, 5 ч.

2. Установленное и экспериментально подтвержденное химико-физическое взаимодействие в системе $\text{ZrSi}_2\text{-ZrSiO}_4$ при температурах свыше 1620°С в условиях недостатка молекулярного кислорода.

3. Установленные закономерности и механизмы окисления на воздухе при температуре 1650°С покрытий на основе систем $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ и $\text{Si-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ толщиной 70-100 мкм, сформированных методом шликерно-обжигового наплавления на C_f/SiC композите.

4. Установленные закономерности и механизмы защитного действия покрытий на основе систем $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ и $\text{Si-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ толщиной 70-100 мкм, сформированных методом шликерно-обжигового наплавления на C_f/SiC композите, в условиях обтекания и неравновесного нагрева потоками воздушной плазмы с числами Маха $M = 5,5\text{-}6,0$ и энтальпией 45-50 МДж/кг.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в создании новых составов высокотемпературной гетерофазной керамики и способа формирования из них более эффективных, чем известные, покрытий на C_f/SiC композите, способных обеспечить кратковременную защиту последних в скоростных потоках воздушной плазмы. На основании результатов газодинамических стендовых испытаний определен состав порошковой керамики, включающий (мас. %) 54 ZrSi_2 , 28 MoSi_2 , 15 ZrB_2 , 3 Si, и технология формирования из него покрытия, обладающего наилучшей стойкостью в условиях гиперзвукового обтекания воздушной плазмой при плотности теплового потока до 200 Вт/см² и реализации температур на поверхности $T_w = 1800^\circ\text{C}$ в течение не менее 900 с, при $T_w = 1900^\circ\text{C}$ – не менее 800 с, при $T_w = 2000^\circ\text{C}$ – не менее 500 с, при $T_w = 2100^\circ\text{C}$ – не менее 350 с.

Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает и подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значи-

тельным количеством экспериментальных данных и применением статистических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с существующими литературными данными.

По работе можно сделать следующие **замечания**, которые целесообразно обсудить при защите диссертации:

1. В большинстве экспериментов жаростойкость объёмных материалов и покрытий оценивалась с помощью гравиметрического метода. Однако трактовка результатов в этом случае затруднена, т.к. параллельно набору массы вследствие образования оксидов, идёт её потеря вследствие выгорания летучих оксидов (VOx , MoOx). Для полноты понимания процессов, происходящих при нагреве, целесообразно было использовать в экспериментах в качестве образцов сравнения объёмные материалы базовых составов (MoSi_2 , ZrB_2 , ZrSi_2), поведение которых хорошо изучено.
2. Открытым является вопрос о том, была ли создана какая-либо техническая документация в ходе выполнения работы (лабораторные регламенты, ТУ, ТИ). Кроме того логичным завершением исследований должно было стать оформление патента или, по крайней мере, ноу-хау.
3. В работе недостаточно раскрыт или не обсуждается вопрос, связанный с возможным загрязнением получаемых объёмных материалов, порошков для шликерно-обжиговой технологии и самих покрытий примесями: Fe, W на стадии смешивания и измельчения (ШВМ со стальным барабаном, твёрдосплавные шары, щёковая дробилка), Mg, O (магнийтермического синтеза), компонентов суспензии (на этапе формирования покрытий).
4. В работе отсутствуют данные о коэффициентах температурного линейного расширения УКМ и созданных покрытий, хотя согласованность этих характеристик является одним из факторов, определяющих долговечность покрытий при теплосменах.
5. Приведенные данные по спектральной излучательной способности покрытий до и после газодинамических испытаний требуют анализа и интерпретации. Закономерным является установление взаимосвязи между режимами нанесения, шероховатостью поверхности и оптическими характеристиками образцов.

Отмеченные замечания не снижают общей положительной оценки работы. Диссертация написана технически-грамотным языком, оформление работы соответствует действующим стандартам. Скрупулезность при выполнении работ и грамотная интерпретация результатов поэтапных исследований свидетельствуют о высокой квалификации и сформированности И.П. Лифанова как самостоятельного научного работника.

Закключение. В целом представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно – квалификационную работу, содержащую решение актуальной научной и прикладной задачи в области разработки жаростойких покрытий для расширения температурно-временных характеристик работоспособности жаропрочных материалов на основе углерода в скоростных потоках окислительных газов. Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 13 научно-технических конференциях, опубликованы в 22 печатных работах, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 3 статьи в журналах, входящих в международные системы цитирования Scopus и Web of Science. Результаты диссертационной работы могут быть использованы при разработке и проектировании изделий авиационно-космической и ракетной техники новых поколений.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации. По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Лифанов Иван Павлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение).

Ведущий научный сотрудник Научно-учебного центра самораспространяющегося высокотемпературного синтеза МИСиС-ИСМАН, доцент кафедры Порошковой металлургии и функциональных покрытий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

к.т.н., доцент


20.11.19

Кiryukhancev-Korneev Филипп Владимирович

Подпись Кiryukhanceva-Korneeva Ф.В. удостоверяю.

Проректор по безопасности
Игорь Милошевич Исеев



119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», kiryukhancev-korneev@yandex.ru, +7-495-638-46-59.