ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Банных Дениса Андреевича

«Высокотемпературные материалы на основе боридов циркония, гафния и вольфрама, полученные с участием промежуточной жидкой фазы», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Актуальность темы диссертации

Перспективы развития нового поколения техники связаны с разработкой энергетических установок для аэрокосмической техники. Для создания таких установок необходимы материалы, к которым предъявляются особые требования: они должны сохранять работоспособность в условиях одновременного воздействия высоких температур (выше 2000°C), высоких механических нагрузок и агрессивной окислительной среды. Сверхвысокотемпературная керамика (СВТК) на основе карбидов и боридов переходных металлов 4-6 групп, включая бориды циркония, гафния и вольфрама, в том числе в сочетании с карбидом кремния, отвечает вышеперечисленным требованиям.

В настоящее время для формирования газоплотных материалов и покрытий на основе боридов тугоплавких металлов используются сложные технологические решения, поэтому возникает необходимость в разработке новых подходов. Метод реакционного спекания, включающий образование СВТК через промежуточную жидкую фазу, образующуюся при введении дополнительного компонента, позволяет понизить температуру спекания и увеличить плотность керамики благодаря ускорению процессов массопереноса через жидкую фазу. Обоснованный выбор дополнительного компонента – нетривиальная научная задача, так как сведения о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах, особенно в области высоких температур, зачастую отсутствуют. Одним из перспективных компонентов, способствующих спеканию систем MB_2-SiC (M = Zr, Hf), может быть хром. В настоящее время влияние хрома на фазообразование, спекаемость и окислительную стойкость систем MB_2-SiC (M = Zr, Hf) остается неизученным. В системе на основе боридов вольфрама, представляющей большой интерес для разработки антиокислительных высокотемпературных покрытий, также возможно образование промежуточной жидкой фазы при добавлении иридия, однако данные о системе W–Ir–B весьма малочисленны и разрознены.

Таким образом, необходимость комплексного физико-химического исследования процессов с участием жидкой фазы, протекающих в системах MB_2-SiC (M = Zr или Hf)

при добавлении к ним хрома и в системе W – B при добавлении к ней иридия для формирования практически значимых сверхвысокотемпературных материалов и покрытий определяет актуальность проблемы как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

В связи с этим автор мотивированно выбрал **цель исследования**, заключающуюся в комплексном физико-химическом исследовании процессов с участием жидкой фазы, протекающих в системах MB_2-SiC (M = Zr, Hf) при добавлении к ним хрома и в системе W – B при добавлении к ней иридия в широком интервале температур.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Физико-химическое исследование поведения многокомпонентных систем MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) в интервале температур 1000 – 1600°C; выявление условий, способствующих получению плотной керамики на основе диборидов циркония и гафния с участием промежуточной жидкой фазы.
2. Изучение окислительной стойкости MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) керамики, полученной с участием промежуточной жидкой фазы, в интервале температур 1000–1500°C.
3. Физико-химическое исследование взаимодействия борид дивольфрама (W_2B) с иридием в интервале температур 1000 – 1800°C в порошковых смесях и контактных парах W_2B/Ir, протекающего в том числе с участием жидкой фазы.
4. Исследование закономерностей формирования керамических Hf- и W-содержащих покрытий на углеродных и карбидокремниевых материалах; изучение элементного и фазового состава и микроструктуры покрытий.

Основная идея диссертации заключается в исследовании и разработке процессов получения с участием промежуточной жидкой фазы высокотемпературных материалов на основе боридов циркония, гафния и вольфрама.

Наиболее значимыми результатами диссертации следует признать следующее.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии принципа формирования плотных СВТК материалов через промежуточную жидкую фазу, который продемонстрирован на многокомпонентных боридных системах, а именно, ZrB_2-SiC-Cr, HfB_2-SiC-Cr и W_2B-Ir. Получены новые фундаментальные данные о взаимодействии в многокомпонентных системах MB_2-SiC-Cr (M=Zr, Hf) и тройной системе W-Ir-B. Установлено влияние хрома на фазообразование, спекаемость и окислительную стойкость систем MB_2-SiC (M = Zr, Hf).

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов получения плотной тугоплавкой монолитной керамики и плотных керамических покрытий методами, ко-

торые включают образование жидкой фазы. Такие материалы востребованы при разработке деталей и узлов нового поколения двигательных установок.

Новыми научными результатами, полученными автором, являются следующие:

1. Исследовано поведение многокомпонентных систем MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) в интервале температур 1000 – 1600°C. Установлено, что при T=1500°C ± 20°C формируется промежуточная жидкая фаза, дальнейшее взаимодействие которой с компонентами системы приводит к образованию ряда тугоплавких фаз: MC (M = Zr, Hf), CrB, $Cr_5Si_3C_x$ (x = 0 - 1).

2. Получена керамика на основе диборидов циркония и гафния с относительной плотностью 92 ± 1 % и 91 ± 1 %, соответственно, методом реакционного спекания с участием промежуточной жидкой фазы, образующейся при добавлении хрома. Определены условия, способствующие формированию плотной керамики MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) этим методом.

3. Изучено взаимодействие W_2B с иридием в интервале температур 1000 – 1800°C. Установлено, что при температуре 1000 – 1200°C происходит твердофазное взаимодействие с образованием тугоплавкого интерметаллида W_xIr_{1-x} (x = 0,22 – 0,5), WB и легкоплавкого компонента – борида иридия $IrB_{1.1}$. При более высоких температурах (1300 – 1600°C) взаимодействие происходит с участием жидкой фазы переменного состава. Установлено образование двойных и тройных фаз (WB, W_xIr_{1-x}, $W_2Ir_3B_{6-x}$), в том числе ранее неизвестного тройного соединения предположительного состава $W_2Ir_5B_2$.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных методов исследования, включающего рентгенофазовый анализ (РФА), в том числе с использованием обработки порошковых дифрактограмм по методу Ритвельда; сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) с элементным микроанализом (ЭДС), дифференциальный термический анализ (ДТА). Для определения окислительной стойкости керамических материалов проводили окислительные тесты с использованием высокотемпературного печного оборудования. Абляционные тесты конструкционных материалов с покрытиями осуществляли в высокоэнтальпийном газовом потоке с использованием электродугового плазмотрона. Полученные различными методами результаты не противоречат друг другу, согласуются с ранее известными теоретическими и экспериментальными данными.

Общая характеристика работы

Содержание работы. Общий объем диссертации составляет 157 страниц, содержит 89 рисунков и 9 таблиц. Структура диссертации состоит из введения, шести глав, основных выводов и заключения, списка литературы, содержащего 156 наименований.

Во **Введении** дано обоснование актуальности работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также сформулированы выносимые на защиту положения.

В первой главе представлен литературный обзор по теме исследования. Приведены свойства тугоплавких боридов циркония, гафния, вольфрама, описаны методы формирования плотной тугоплавкой керамики на их основе. Рассмотрена теория и развитие метода жидкофазного спекания, в том числе протекающего с химическим превращением. Представлены известные литературные данные о взаимодействии в двух- и трехкомпонентных системах MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) и W-Ir-B. Сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приведены характеристики используемых реагентов и материалов, описаны условия получения порошковых смесей для спекания и условия их термообработки. Приводится методика исследования взаимодействия между W_2B и иридием в контактных парах. В этой же главе описаны методы формирования покрытий на основе систем HfB_2-SiC-Cr и (W, Ir, Si, B) на углеродсодержащих подложках. Приводится методика окисления керамики MB_2-SiC-Cr в стационарном воздухе, а также схема испытаний системы «(W-Ir-Si-B) покрытие/подложка» в высокоэнтальпийном газовом потоке. Во второй главе описаны методики пропободготовки материалов и физико-химические методы исследования материалов.

В третьей главе описаны результаты исследования керамики MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf), полученной методом спекания через промежуточную жидкую фазу (без приложения давления). Дано подробное описание поведения этих систем в широком интервале температур с помощью набора методов исследований, включая электронную микроскопию, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый и элементный анализ. Определена плотность полученной керамики. На основе анализа и сопоставления совокупности данных по морфологии, фазовому и элементному составу, относительной плотности, термическому поведению в широком интервале температур, была предложена схема взаимодействия компонентов в системах MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf).

В четвертой главе представлены результаты по взаимодействию борида вольфрама с иридием в порошковых компактах и в виде контактных пар в интервале температур 1000 – 1800°C. Обнаружено образование новой фазы состава $W_2Ir_5B_2$.

В **пятой главе** представлены результаты формирования покрытий на основе системы HfB_2-SiC-Cr и на основе системы W_2B-Ir с участием промежуточной жидкой фазы на подложках конструкционных материалов – графите и силицированном углеродном материале, соответственно. Установлено, что в процессе термообработки при 1600°C образуется жидкость на основе Cr-Si-C, которая обеспечивает прочное сцепление внутреннего слоя с

графитовой подложкой с образованием карбидов SiC и Cr_3C_2. Двухслойные покрытия, состоящие из тугоплавких соединений, HfC, HfB_2, SiC, CrB и $Cr_5Si_3C_x$, растрескиваются и отслаиваются вследствие разницы коэффициентов термического расширения подложки и компонентов покрытия. Разработан подход к формированию плотного (W, Ir, Si, B)-содержащего покрытия на углеродном композиционном материале с участием промежуточной жидкой фазы. Покрытие достаточно хорошо сцеплено с подложкой и состоит из тугоплавких вольфрам-содержащих фаз.

В шестой главе представлены результаты исследования поведения MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) монолитной керамики при нагреве в интервале температур 1000 - 1500°C в стационарном воздухе. Установлено, что плотная керамика на основе системы HfB_2-SiC-Cr демонстрирует повышенную, по сравнению с HfB_2-SiC керамикой, окислительную устойчивость. При окислении на поверхности керамики формируется плотный боросиликатный слой, содержащий тугоплавкие оксиды HfO_2 и Cr_2O_3. Введение хрома в систему ZrB_2-SiC не способствует повышению окислительной устойчивости при температурах 1000 – 1500°C. Увеличение содержания хрома приводит к нарушению целостности защитного боросиликатного слоя за счет образования и роста крупных пластинчатых кристаллов Cr_2O_3. В этой же главе представлены результаты исследования поведения (W,Ir,B)-содержащего покрытия на силицированных углеродных подложках при воздействии набегающего высокоэнтальпийного потока воздуха.

В конце диссертационной работы приводятся **Основные результаты и Выводы,** а также излагаются **перспективы развития темы** как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Диссертация написана строгим научным языком, хорошо структурирована и логически выстроена. По теме диссертации опубликовано 18 работ, из них пять статей в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в список ВАКи международную систему научного цитирования Web of Science. Опубликовано 13 тезисов и статей в сборниках трудов российских и международных конференций. Получен патент на изобретение.

После прочтения автореферата и диссертационной работы возник ряд уточняющих **вопросов и замечаний**:

1. На странице 18 сообщается, что бориды циркония и гафния обладают теплоизоляционными свойствами. Разумеется, теплопроводность этих боридов ниже, чем у тугоплавких металлов, но все же она достаточно велика. Поэтому утверждение, что эти бориды

могут использоваться в качестве теплоизоляционных материалов, представляется сомнительным.

2. В п. 1.5.2 обосновывается выбор иридия как компонента, образующего промежуточную жидкую фазу в системе W-B. Было бы целесообразнее провести сравнительный анализ всех металлов платиновой группы и на его основе мотивированно выбрать иридий.

3. На страницах 66 (рисунок 28), 84-85 (рисунок 46) и 108-109 (рисунок 66) приведены сведения о распределении частиц по размерам. Вместе с тем на основе информации, приведенной в статье: (Blott, S. J. Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments / S. J. Blott, K. Pye. // Earth Surface Processes and Landforms. – 2001. – Vol. 26. – P. 1237–1248.) можно выполнять количественный седиментационный анализ порошков, включающий помимо определения средних размеров частиц, также стандартные отклонения и показатели асимметричности кривых распределения по размерам.

Общее заключение по диссертации:

Диссертация Банных Дениса Андреевича «Высокотемпературные материалы на основе боридов циркония, гафния и вольфрама, полученные с участием промежуточной жидкой фазы» соответствует специальности 1.4.15 – химия твердого тела, имеет внутреннее единство и является завершенной научно-квалификационной работой, полученные в которой результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов получения плотной тугоплавкой монолитной керамики и плотных керамических покрытий методами, включающими образование жидкой фазы. Такие материалы востребованы при разработке деталей и узлов нового поколения двигательных установок, вследствие чего имеют существенное значение для развития страны.

Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы. Рецензируемая научно-квалификационная работа по актуальности темы, новизне, научному и практическому значению полученных результатов, обоснованности выводов, объему и уровню исполнения соответствует требованиям, предъявляемым пунктом 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции, и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Банных Денис Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Крутский Юрий Леонидович

Доктор технических наук по специальности 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы,
Профессор кафедры химии и химической технологии,
ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет»
630073, г. Новосибирск, пр-т. Карла Маркса, д. 20
Т. 8 (383) 346-06-32, +7-953-882-18-92
e-mail: krutskii@yandex.ru

«6» мая 2024 г. Крутский /Крутский Юрий Леонидович/

Выражаю свое согласие на обработку моих персональных данных, связанных с защитой диссертации.

Крутский /Крутский Юрий Леонидович/

Подпись Крутского Ю.Л. заверяю:

Начальник отдела кадров НГТУ /Ольга Константиновна Пустовалова./