

На правах рукописи

ПОТАНИН АРТЁМ ЮРЬЕВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ
Mo-Si-B И Cr-Al-Si-B МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

Специальность

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Научный руководитель: **Левашов Евгений Александрович**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Калита Василий Иванович доктор технических наук, профессор,
Институт металлургии и материаловедения имени
А.А. Байкова Российской академии наук
(ИМЕТ РАН), г. Москва
заведующий лабораторией физикохимии и технологии
покрытий

Сычёв Александр Евгеньевич кандидат технических наук,
Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения Российской академии наук
(ИСМАН РАН), г. Черноголовка
заместитель директора, заведующий лабораторией
физического материаловедения

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Самарский
государственный технический университет»
(СамГТУ), г. Самара

Защита диссертации состоится «03» декабря 2014 года в 16-30 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: г. Москва, ул. Крымский вал, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан «___» октября 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т. А. Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Нанесение многофункциональных покрытий, сочетающих в себе комбинацию таких свойств как твердость, термическая стабильность, жаростойкость, износостойкость и низкий коэффициент трения, позволяет повысить рабочий ресурс ответственных узлов и деталей авиационного, ракетно-космического двигателестроения, инструментального производства, работающих в экстремальных условиях – при повышенных температурах, давлениях, в условиях агрессивных внешних сред. Использование керамических мишеней-катодов на основе боридов и силицидов переходных металлов в технологиях ионно-плазменного (магнетронного) распыления позволяет достичь рекордного уровня свойств осаждаемых многокомпонентных наноструктурных покрытий.

В связи с этим разработка новых составов мишеней-катодов является весьма актуальной задачей. Получение многокомпонентной керамики в системах Mo-Si-B , Cr-Si-B-Al трудно осуществить в рамках традиционных технологий порошковой металлургии и требует привлечения новых подходов и методов. Альтернативой технологиям печного синтеза и спекания служит самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на использовании внутренней энергии химического взаимодействия исходных реагентов. Проведение в одной установке сначала СВС, а затем силового уплотнения горячих продуктов синтеза (технология СВС- компактирования) позволяет в одну стадию получать компактные заготовки из материалов на основе тугоплавких соединений с высокой степенью химической чистоты. В отличие от традиционных прессования-спекания, горячего прессования синтез материала в волне горения осуществляется в течение нескольких секунд.

Одной из наиболее актуальных задач в области СВС керамических материалов является исследование закономерностей и механизмов горения, процессов фазо- и структурообразования в волне горения, т.к. знания в данной области позволяют эффективно управлять структурой и свойствами материалов. В настоящее время достаточно хорошо изучены физико-химические процессы, протекающие в волне горения, в двойных системах Mo-B , Cr-B , Mo-Si , в то время как информации о получении методом СВС керамических материалов в тройной и четырех компонентной системах Mo-Si-B и Cr-Si-B-Al недостаточно. Поэтому изучение СВС процессов в многокомпонентных системах носит фундаментальный характер, и имеет конкретное прикладное значение. Большой интерес представляет изучение стадийности химических реакций, эволюции фазовых и структурных превращений в волне горения. Полученные результаты позволят получать качественные многокомпонентные керамические материалы на основе боридов и силицидов молибдена и хрома, удовлетворяющие требованиям к мишеням-катадам, используемых для осаждения жаростойких покрытий ионно-плазменными методами.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- ГК № 14.513.11.0051 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по теме: «Разработка новых материалов композиционных мишеней и защитных наноструктурных покрытий с повышенной жаростойкостью для перспективных образцов ракетно-космической техники»;

- ГК № 02.740.11.0133 в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы» по теме: «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области создания и обработки композиционных керамических материалов»;

- Хоздоговор № 12179.021.38.00.3т.03 от 04 июня 2013 г. с ОАО НПО ЦНИИТМАШ по теме: «Разработка технологических принципов спекания заготовок мишеней и катодов для магнетронного и вакуумно-дугового напыления из предварительно синтезированных легированных карбидных соединений»;

- Грант НИТУ «МИСиС» № К2-2014-012 от 15.04.2014 в рамках федеральной программы повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований для проведения научного исследования по направлению: «Разработка перспективных функциональных неорганических материалов и покрытий с участием ведущих ученых»;

- Проект РФФИ № 13-08-01267 от 16 мая 2013 г.: «Исследование закономерностей горения и механизмов фазо- и структурообразования СВС- композиционных материалов на основе карбидов, боридов и силицидов».

Цель диссертационной работы

Создание технологии получения новых керамических мишеней-катодов для ионно-плазменного осаждения жаростойких покрытий на основе исследований процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза реакционных смесей в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение кинетики и механизмов взаимодействия компонентов в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B в процессе горения, а также влияния условий СВС и состава реакционных смесей на макрокинетические характеристики процесса;

- изучение механизма фазо- и структурообразования в процессе химических превращений исследуемых систем в волне горения;

- анализ влияния технологических параметров силового СВС- компактирования реакционных смесей на фазовый состав, структуру и свойства керамических материалов;

- изготовление керамических мишеней-катодов в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B по технологии силового СВС- компактирования.

Научная новизна

1. Установлен механизм и стадийность химических превращений в волне горения смесей системы Mo–Si–B. При комнатной начальной температуре смеси химические реакции в волне протекают последовательно: первоначально на поверхности частиц молибдена образуется пленка Mo_3Si , диффузия через которую лимитирует дальнейшее образование соединения MoSi_2 , а фаза MoB образуется спустя 1,25 с из расплава кремния после растворения в нем бора и молибдена.

2. В случае состава Mo–4,4%Si–5,1%B обнаружен экстремальный характер зависимости скорости горения от начальной температуры при $T_0 = 665 \text{ K}$, обусловленный пространственно-временным разделением химических реакций: образование силицида молибдена происходит по термически активированному механизму реакционной диффузии, в то время как образование борида молибдена, контролируется переносом через газовую фазу реагентов MoO_3 и B_2O_2 .

3. Определены условия получения по технологии силового СВС- компактирования однофазной керамики Mo_5SiB_2 (T_2 -фаза) с плотностью больше 95 %.

4. Установлен механизм и стадийность химических превращений в волне горения смесей Cr–Al–Si–B, состоящий в том, что первоначально образуется моноборид хрома CrB, а фазы $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ и Cr_5Si_3 - спустя 1,00 с. При этом увеличение концентрации Al приводит к увеличению доли эвтектики Al–12,2Si ат.% и 2-х кратному снижению эффективной энергии активации процесса горения с 290 до 110 кДж/моль.

Практическая значимость

1. Установлены оптимальные технологические режимы силового СВС- компактирования мишеней-катодов в системе Mo–Si–B на основе Mo_2B , MoB, MoSi_2 , Mo_5SiB_2 и в системе Cr–Al–Si–B на основе CrB, Cr_5Si_3 , $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$, $\text{Cr}_4\text{Al}_{11}$. На технологические режимы оформлены 2 ноу-хау № 20-164-2013 ОИС от 30.04.2013 г. и № 20-164-2014 ОИС от 01.09.2014 г., которые зарегистрированы в Депозитарии Отдела защиты интеллектуальной собственности НИТУ «МИСиС».

2. Разработана технологическая инструкция ТИ 44-11301236-2014 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе боридов и силицидов молибдена и хрома для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий.

3. Разработаны технические условия ТУ 1984-032-11301236-2013 «Керамические мишени-катоды на основе карбидов, боридов и силицидов титана, хрома и молибдена для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий», зарегистрированные во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ».

4. Осуществлена апробация технологии производства дисковых керамических мишеней-катодов в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B и проведены испытания по распылению керамических

СВС мишеней-катодов различных составов в условиях опытно-производственного участка ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ» – НИТУ «МИСиС».

На защиту выносятся:

1. Установленные закономерности условий синтеза и состава реакционных смесей в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B на макрокинетические характеристики процессов горения;
2. Механизмы горения, стадийности химических и структурных превращений в волне горения смесей Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B;
3. Технология силового СВС- компактирования керамических мишеней-катодов в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B;
4. Результаты комплексных исследований фазового состава, структуры и свойств компактных продуктов синтеза.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: IX-XI всероссийские с международным участием школы-семинары по структурной макрокинетике для молодых ученых (Россия, Черноголовка, 2011, 2012, 2013 г.); 5-ая Всероссийская конференция по наноматериалам, (Россия, Звенигород, 2013 г.); III всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Россия, Москва, 2012 г.); Международные научно-технические конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12)» (Россия, Санкт-Петербург, 2012 г.) и «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'14)» (Россия, Санкт-Петербург, 2014 г.); XII Международный симпозиум по СВС (South Padre Island, Texas, USA, 2013 г.); 13-ая Международная конференция по керамике (Montecatini Terme, Italy, 2014 г.).

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации имеется 16 публикаций, в том числе 5 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 9 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, а также 2 “Ноу-хау”.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным

руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, общих выводов, списка использованных источников и 6 приложений. Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 18 таблиц, 32 рисунка, 20 формул. Список использованной литературы содержит 168 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены физико-химические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и указаны преимущества процесса СВС по сравнению с традиционными методами порошковой металлургии при получении тугоплавких материалов. Приведены характеристики исходных реакционных систем и химические классы СВС продуктов. Проанализированы установленные ранее закономерности и механизмы горения при синтезе материалов на основе двойных систем Cr–B, Mo–B и Mo–Si. Показано, что при горении двухкомпонентных смесей Me–B большую роль играют газотранспортные реакции с участием летучего оксида B_2O_3 , обеспечивающего перенос бора к поверхности реагирующих частиц металла. Для смесей кремния с Mo образование промежуточных силицидов начинается после плавления и растекания Si по поверхности металла, т.е. по механизму реакционной диффузии.

Представлены различные способы получения, а также свойства перспективной высокотемпературной керамики на основе химического соединения Mo_5SiB_2 (T_2 -фаза). Показано, что данная керамика обладает рядом привлекательных свойств: высокая температура плавления (не менее 2200 °C), практически изотропный коэффициент термического расширения в широком диапазоне температур, высокий модуль Юнга, превосходная стойкость к окислению, а также относительно низкая плотность, сопоставимая с никелевыми жаропрочными сплавами.

Приведены данные об использовании технологии силового СВС- компактирования к получению мишеней-катодов в ранее изученных системах Ti–B–Si, Ti–Cr–B, Ti–Cr–Al–C, Ti–B–Si–Al, Ti–Al–Si₃N₄–C, Ti–Ta–C для магнетронного осаждения многофункциональных покрытий. Выполнен анализ литературы по покрытиям в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B, позволивший выбрать ряд наиболее перспективных составов катодов-мишеней для осаждения наноструктурных покрытий с высокой жаростойкостью.

В результате анализа литературы показана перспективность направления разработки новых составов катодов-мишеней на основе боридов, силицидов и алюминидов молибдена и хрома для нанесения жаростойких покрытий по технологии магнетронного распыления, а также

принципиальная возможность получения методом СВС компактной керамики на основе Mo_5SiB_2 .

Во второй главе дано описание исходных материалов, методик исследования и используемого оборудования.

В качестве исходных материалов использовались порошки молибдена, хрома, алюминия, кремния и бора, характеристики которых представлены в таблице 1. Экспериментальные составы рассчитывались в предположении полного химического превращения исходных реагентов на образование различных соединений MoB , MoSi_2 , Mo_5SiB_2 , CrB , Cr_5Si_3 , Cr_4Al_9 , обеспечивающих требуемый элементный состав продуктов синтеза для дальнейшего их магнетронного распыления. Составы шихтовых смесей в весовых процентах приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 1 – Характеристики исходных порошков

Исходный материал	Марка порошка	Дисперсность, мкм
Молибден (Mo)	ПМ-99,95 (ТУ 14-22-160-2002)	2–10
Хром (Cr)	ПХ-1С (ГОСТ 5905)	менее 140
Алюминий (Al)	АСД-1 (ТУ 48-5-226-87)	менее 30
Кремний (Si)	КЭФ-4.5 (ГОСТ 19658)	менее 63
Бор (B)	Б-99А (ТУ 1-92-154-90)	1–5

Таблица 2 – Составы реакционных порошковых смесей в системе Mo-Si-B (% масс.)

Состав	Mo	Si	B
1	90,5	4,4	5,1
2	74,1	21,7	4,2
3*	90,6	5,3	4,1

* – Состав рассчитан на образование 100 % соединения Mo_5SiB_2 (T_2 -фазы)

Таблица 3 – Составы реакционных порошковых смесей в системе Cr-Al-Si-B (% масс.)

Состав	Cr	Al	Si	B
4	69,4	8,1	12,0	10,5
5	65,8	16,2	12,0	6,0
6	63,4	21,6	12,0	3,0

Реакционные смеси готовились в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) объемом 3 литра с использованием твердосплавных размольных тел. В случае смесей Cr-Al-Si-B для предотвращения налипания алюминия на шары и стенки барабана применялось мокрое смешение в изопропиловом спирте. Шихта просушивалась в герметичном циклоне при температуре не менее 100 °С в течение 24 часов. Исследования влияния начальной температуры (T_0) реакционной смеси на температуру (T_r) и скорость (U_r) горения проводились в лабораторном СВС- реакторе на цилиндрических образцах диаметром 10 мм, высотой 16÷20 мм с относительной плотностью 55÷60 %. Температуру горения измеряли с помощью W-Re термопары BP5/BP20, для установки которой в образце просверливали отверстие глубиной ~4 мм и диаметром 2 мм. Скорость горения определяли по данным скоростной видеосъемки.

Для изучения стадийности фазовых превращений в волне горения использовался метод динамического рентгеноструктурного анализа (ДРА). Исследования проводились на медном излучении ($\text{CuK}\alpha$) с использованием графитового монохроматора. Процесс горения проходил как на воздухе, так и в среде гелия (He) при давлении 1.5–2 атм. Для покадровой съемки рентгенограмм использовался однокоординатный позиционно-чувствительный детектор ЛКД-41. Экспозиция кадров варьировалась от 0,25 до 1 с. Угловой интервал регистрации дифракционной картины составлял 25° – 65° (1024 канала детектора) в шкале 2θ , так как именно в этом диапазоне у исходных, предполагаемых промежуточных и конечных продуктов реакции наблюдаются сильные дифракционные максимумы.

Для изучения динамики структурных превращений в волне горения применялся метод закалки фронта горения в медном клине с последующим проведением электронно-микроскопического и локального микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) характерных участков остановленного фронта горения (ОФГ) с применением сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N», оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Данный микроскоп также использовался для исследования микроструктуры компактных образцов.

Предварительное прессование шихтовых брикетов для технологии силового СВС-компактирования осуществляли в цилиндрических пресс-формах с диаметром пуансона 78 и 128 мм. Давление прессования подбирали таким образом, чтобы относительная плотность реакционных брикетов составляла 55÷60 %. Эксперименты по оптимизации режимов силового СВС-компактирования осуществляли в реакционной пресс-форме на гидравлическом прессе марки ДА-1532Б при давлении прессования 20 МПа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных продуктов выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ излучения. Съемка велась в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 110° с шагом съемки $0,1^\circ$ при экспозиции на каждую точку – 4 с. Полученные спектры обрабатывались с использованием картотеки JCPDS и специального пакета программ, разработанного в МИСиС.

Плотность полученных СВС-материалов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 на аналитических весах фирмы AND с точностью 10^{-4} г. Пикнометрическую плотность образцов измеряли на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340, Micromeritics, США. Оценка структурной неоднородности и дефектности проводилась методом ультразвуковой структурометрии с помощью ультразвукового дефектоскопа марки УД2-70, оснащенного пьезодатчиком с рабочей частотой 10 МГц. Твердость синтезированных образцов измеряли методом Виккерса по ГОСТ 2999-75 с помощью цифрового твердомера марки HVS-50.

В третьей главе приведены результаты исследования физико-химических процессов протекающих в системе Mo–Si–B, а также выявленные особенности структуро- и фазообразования

продуктов синтеза в волне горения, представлены результаты по получению компактных продуктов синтеза с помощью технологии силового СВС- компактирования, измерены свойства продуктов синтеза.

Установлено, что в системе Mo–Si–B зависимости температуры (T_r) и скорости (U_r) горения от начальной температуры (T_0) имеют различный характер (Рис. 1). При $T_0 = 293$ К инициировать горение удалось лишь в шихтовом брикете состава 2. Для состава 3 обе зависимости $T_r(T_0)$ и $U_r(T_0)$ носят линейный характер, свойственный твердофазным реакциям или реакциям без полного расплавления реагентов. Полученные линейные зависимости свидетельствует о том, что в интервале $T_0 = 540–760$ К режим горения не меняется, а химические превращения силицида и борида молибдена протекают параллельно.

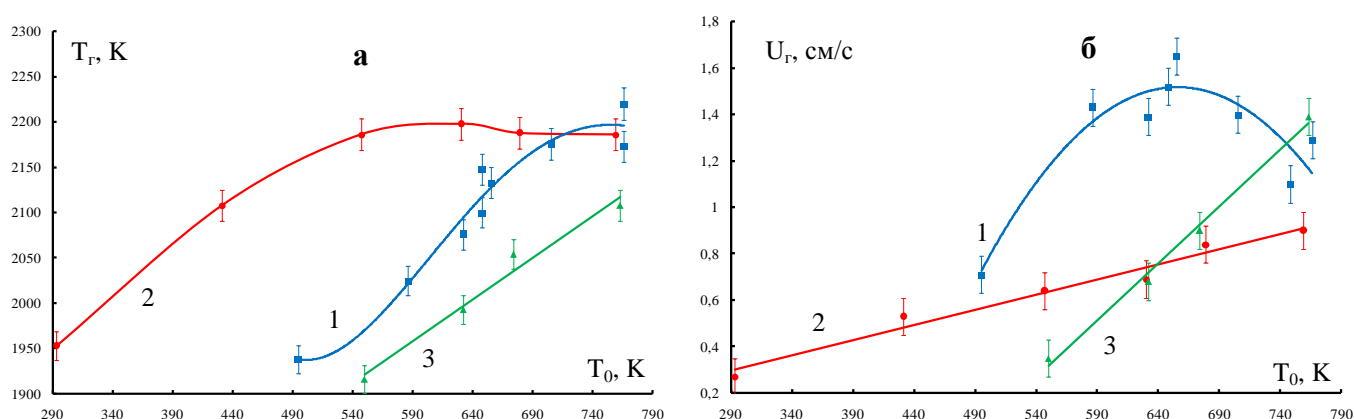


Рисунок 1 – Зависимости температуры (а) и скорости (б) горения от начальной температуры для исследуемых составов: 1 – Mo-4,4%Si-5,1%B; 2 – Mo-21,7%Si-4,2%B; 3 – Mo-5,3%Si-4,1%B

По результатам РФА продуктов синтеза состава 3, полученных в лабораторном СВС-реакторе при различных T_0 установлено, что рост начальной температуры смеси приводит к увеличению содержания Mo_5SiB_2 (T_2 -фазы) в конечных продуктах синтеза (Табл. 4). Это свидетельствует о том, что T_2 -фаза образуется в зоне догорания путем взаимодействия промежуточных боридов и силицидов, а рост T_0 способствует наиболее полному протеканию химических реакций.

Особенностью состава 2 является выход температуры горения на насыщение при $T_r = 2160$ К (Рис. 1а), что связано со скрытой теплотой плавления образующейся эвтектики MoB– Mo_5Si_3 – $MoSi_2$.

Интересной закономерностью для практики СВС- процессов является впервые обнаруженный (состав 1) экстремальный характер зависимости скорости горения $U_r = 1,6$ см/с от начальной температуры $T_0 = 665$ К (Рис. 1б). Дальнейший рост T_0 приводит к 1,5-кратному снижению линейной скорости. Для объяснения причин такого максимума был проведен анализ динамики структурно-фазовых превращений.

Таблица 4 – Результаты РФА продуктов горения состава 3, полученных в лабораторном СВС-реакторе при различной начальной

T ₀ , К	Фаза	Символ Пирсона	Массовая доля, %	Период решетки, Å	
				а	с
539 757	Mo ₅ SiB ₂ (T ₂)	<i>tI</i> 32/1	26 56	6.016 6.023	11.052 11.062
539 757	MoB	<i>tI</i> 16/2	29 18	3.105 3.106	16.942 16.953
539 757	Mo ₂ B	<i>tI</i> 12/2	4 2	5.540 5.541	4.728 4.736
539 757	Mo ₅ Si ₃	<i>tI</i> 32/12	25 15	9.625 9.634	4.906 4.910
539 757	Mo	<i>cI</i> 2/1	16 9	3.143 3.144	– –

Примечание. При начальной температуре T₀ = 539 К параметры горения следующие: T_г = 1916 К и U_г = 0,35 см/с, а при T₀ = 757 К значения T_г = 2108 К и U_г = 1,39 см/с.

На рисунке 2 представлены температурные профили волны горения смеси 2-го состава при различных T₀. Установлено наличие двух максимумов тепловыделения (при T₀ = 293), что свидетельствует о стадийности химических превращений и протекании горения в режиме отрыва. При этом предположительно, ведущей является реакция образования силицида молибдена, а затем спустя 1,2 с, что соответствует 3,6 мм линейного размера при скорости 0,3 см/с, наблюдается второй максимум тепловыделения от реакции образования борида молибдена.

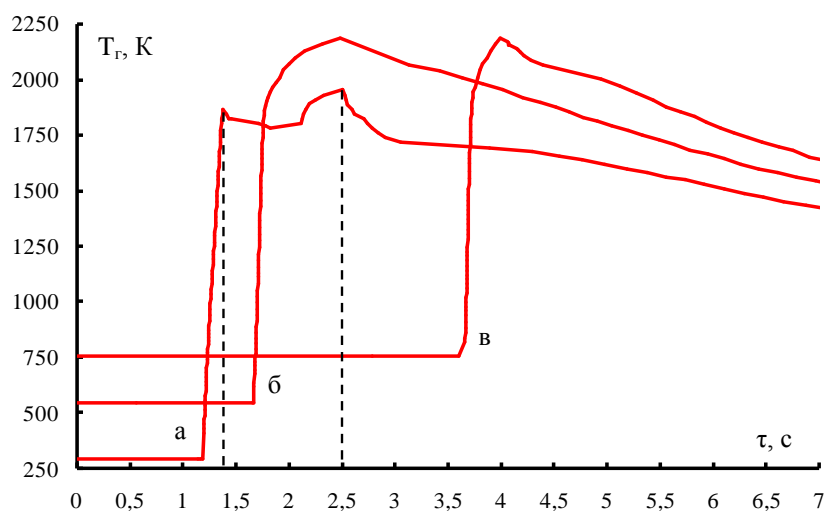


Рисунок 2 – Температурные профили волны горения состава 2 – Mo-21,7%Si-4,2%B при T₀ = 293 (а), 547 (б) и 759 (в) К

Метод динамического рентгеноструктурного анализа (Рис. 3) позволил подтвердить данное предположение, что в системе Mo–Si–B (состав 2) первой образуется фаза дисилицида молибдена MoSi₂ (Рис. 3б), а только спустя 1,25 с появляется фаза борида молибдена MoB (Рис. 3в).

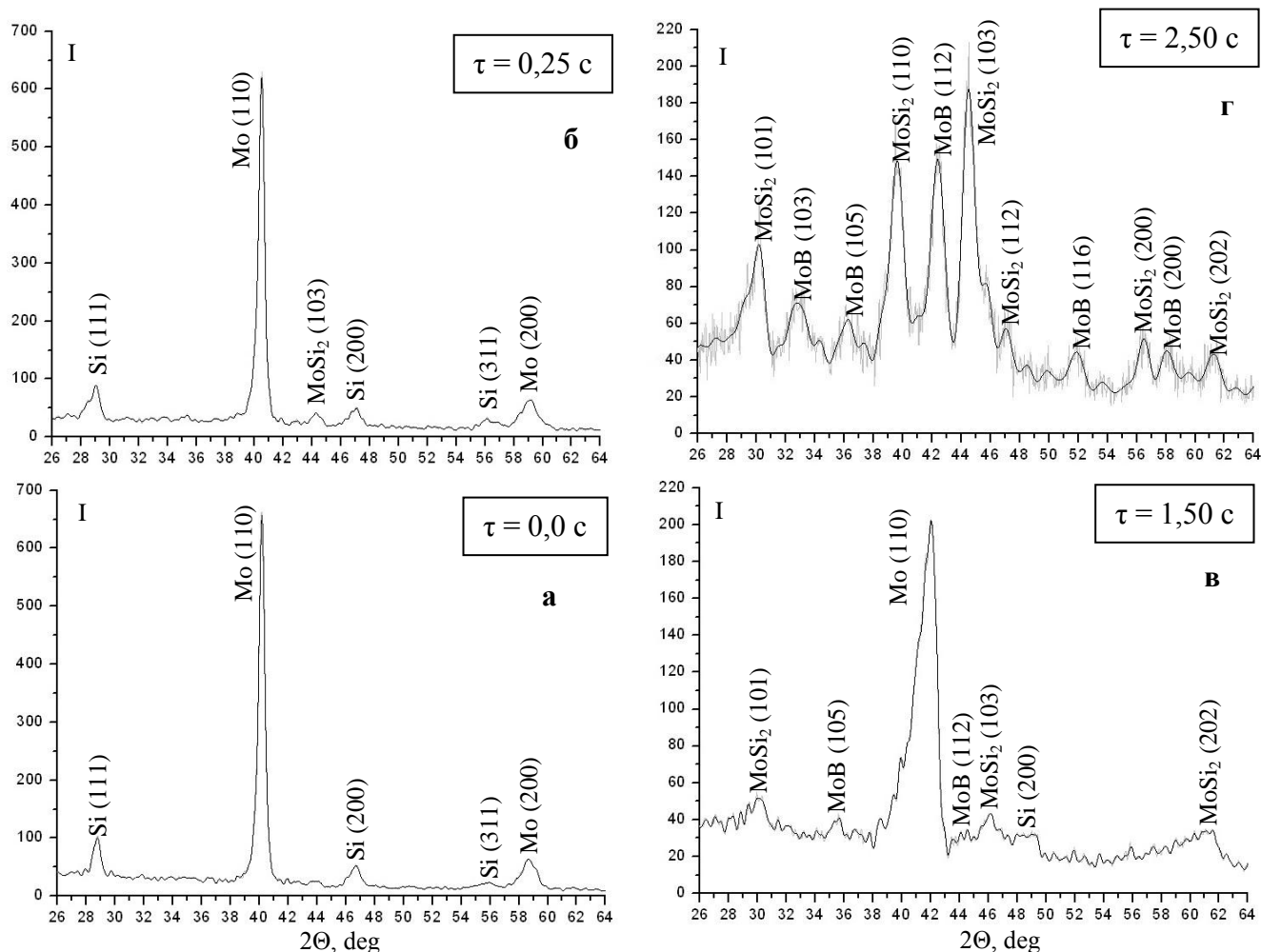


Рисунок 3 – Выборочная последовательность дифрактограмм динамического рентгеноструктурного исследования процесса горения состава 2 – Mo-21,7%Si-4,2%B

Результаты экспериментов по закалке волны горения с последующим МРСА характерных зон остановленного фронта горения (ОФГ) позволили подтвердить стадийность структурных превращений. При детальном анализе состава фаз для системы Mo–Si–B (состав 2) установлено, что во фронте горения (Рис. 4а, б) происходит плавление Si и растекание расплава по поверхности частиц Mo и B с одновременным химическим взаимодействием, приводящим к появлению промежуточного продукта близкого по составу к Mo₃Si (Рис. 4б). В отличие от динамической дифрактографии МРСА образцов ОФГ позволил обнаружить данный промежуточный продукт. Во внешнем слое за счет взаимной реакционной диффузии образуются зерна дисилицида MoSi₂. Далее, в зоне догорания (Рис. 4в) идет формирование зерен борида молибдена MoB. При этом боридная фаза появляется после того, как образовался MoSi₂. Такая последовательность структурно-фазовых превращений говорит о том, что взаимодействие Mo и B протекает в расплаве Si с последующим выделением из расплава кристаллитов борида молибдена. Двухфазная структура (Рис. 4г) конечных продуктов синтеза состоит из светлых зерен и прослоек MoB размером 1–5 мкм и светло-серой матрицы MoSi₂.

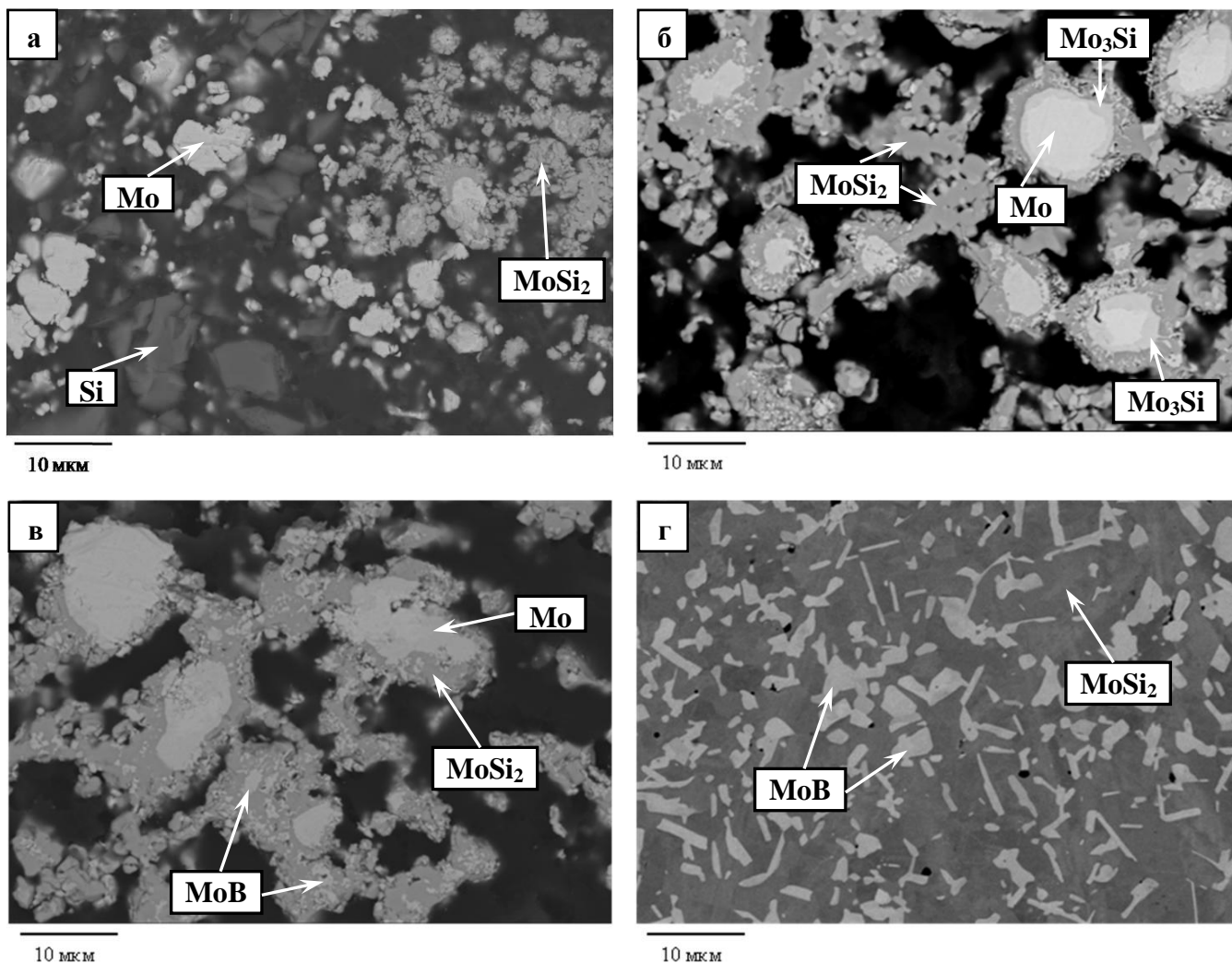


Рисунок 4 – Микроструктуры ОФГ смеси состава 2 – Mo-21,7%Si-4,2%B, снятые в различных участках образца: а – исходная шихта и фронт горения; б – зона горения; в – зона догорания; г – конечный продукт

Расчет эффективной энергии активации ($E_{эфф}$) процесса горения для смесей Mo–Si–B проводили по традиционной методике с использованием уравнения Аррениуса. Для 3-го состава $E_{эфф}$ составила 434 кДж/моль, что характерно для процесса, контролируемого реакционной диффузией в системе твердое-жидкость, в данном случае Mo–Si, в которой лимитирующей стадией является диффузия кремния в молибден и молибдена в расплав кремния через слой промежуточного Mo_3Si . Для состава 1 в интервале температур $T_0 = 490 \div 590$ К $E_{эфф}$ фактически совпадает с составом 3 и равна 492 кДж/моль. Для состава 2, обогащенного Si, при $T_0 = 290 \div 550$ К получили $E_{эфф} = 233$ кДж/моль, что примерно в 2 раза ниже, чем у составов 1 и 3. Такое заметное снижение энергии активации свидетельствует о значительном влиянии на кинетику горения процессов, происходящих в жидкой фазе. С ростом доли расплава химическое взаимодействие исходных компонентов протекает с меньшими кинетическими затруднениями.

Из рисунка 2, видно, что рост T_0 приводит к слиянию двух максимумов, а значит горение

переходит из режима отрыва в режим слияния. Ввиду значительной концентрации Si взаимодействие Mo с Si и B в большей массе элементарных ячеек протекает через образующийся расплав. Пространственно-временное разделение химических реакций Mo с Si и Mo с B обусловлено первоочередным образованием на поверхности частиц Mo слоя промежуточного продукта Mo_3Si , тормозящего растворение Si в Mo и Mo в расплаве. Увеличение T_0 до 547 К и выше влечет росту T_r и коэффициентов диффузии Mo и Si через слой промежуточного продукта, что снимает диффузионные затруднения и сокращает время между активными стадиями химического взаимодействия Mo с Si и B. Это приводит к слиянию пиков тепловыделения.

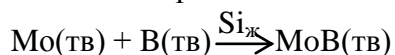
В случае состава 1, с меньшим содержанием Si и большим – B (см. Табл. 2), также проявляется смена стадийности химических реакций на характере зависимости $U_r(T_0)$ (Рис. 16). Максимум скорости горения, вероятно, обусловлен переходом горения из режима слияния в режим отрыва. При увеличении T_0 выше 665 К и малой доле расплава реакция образования силицида молибдена, протекающая термически активированному механизму реакционной диффузии, начинает опережать контролируемую переносом через газовую фазу реакцию образования бориды молибдена. Суммарное тепловыделение становится более распределенным в пространстве, происходит уширение зоны горения, что приводит к замедлению роста температуры горения и снижению линейной скорости волны горения.

Выполненные исследования, а также известные литературные данные по механизмам горения смесей в системах Mo–B и Mo–Si, позволили предположить следующую последовательность химических превращений в волне горения трехкомпонентных смесей.

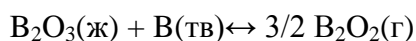
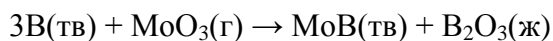
Движущей силой процесса CBC в системе Mo–Si–B является образование расплава Si ($T_{пл} = 1687$ К) и растекание его по поверхности частиц Mo с одновременным химическим взаимодействием, приводящим к появлению промежуточного слоя Mo_3Si . Далее по механизму реакционной диффузии через слой Mo_3Si идет дальнейшее взаимодействие молибдена с расплавом с образованием из расплава зерен фазы MoSi_2 . Следует отметить, что образование промежуточного слоя Mo_3Si установлено впервые:

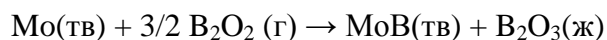


Для смесей, богатых кремнием, взаимодействие молибдена и бора может протекать через расплав кремния после его растекания по частицам Mo и B, последующего растворения Mo и B в расплаве до выделения из него кристаллитов бориды молибдена.



В составах, богатых бором и обедненных кремнием, образование бориды молибдена происходит посредством газофазного переноса летучего оксида MoO_3 к частицам бора, а B_2O_2 к частицам молибдена и протекания следующих реакций:





В работе определены оптимальные технологические параметры силового СВС-компактирования (время задержки, время выдержки, давление компактирования), позволившие получить малопористые образцы керамических материалов в системе Mo–Si–B. Технологические режимы СВС- компактирования керамических мишеней-катодов на основе силицидов и боридов молибдена зарегистрированы в виде ноу-хау № 20-164-2014 ОИС от 1 сентября 2014 г. Основными фазами состава 1 являются Mo₂B и тройное соединение Mo₅SiB₂ (Табл. 5). Основными фазовыми составляющими продукта синтеза 2-го состава являются моноборид и дисилицид молибдена MoB и MoSi₂. В отличие от продукта, полученного в лабораторном реакторе, компактный образец состава 3 имеет более высокую глубину превращения, и содержит практически 100% Т₂-фазы. Во-первых, это связано с применением «химической печки» в процессе СВС- компактирования, а во-вторых – с большей массой реакционной смеси, что снижает тепловые потери и увеличивает время тепловой реакции продуктов. На рисунке 5 представлены микроструктуры полученных сплавов и показаны области, где проводился микроанализ состава фаз. Основной структурной составляющей керамики состава 3 (Рис. 5в) являются крупные зерна Т₂-фазы со средним размером 10–20 мкм, что хорошо коррелирует с данными РФА. В структуре наблюдаются мелкие поры размером 1–2 мкм.

Таблица 5 – Фазовый состав компактной керамики исследуемых образцов 1–3

Фаза	Mo ₂ B (tI12/2)		MoB (tI16/2)		Mo ₅ SiB ₂ (tI32/1)		MoSi ₂ (tI6/2)		Mo (cI2/1)	
Состав	Вес, доля, %	Пер. реш., Å	Вес, доля, %	Пер. реш., Å	Вес, доля, %	Пер. реш., Å	Вес, доля, %	Пер. реш., Å	Вес, доля, %	Пер. реш., Å
1	51	a=5.551 c=4.738	2	–	47	a=5.995 c=11.030	–		–	
2	–		41	a=3.116 c=6.946	–		59	a=3.204 c=7.848	–	
3	–		–		98	a=6.021 c=11.051	–		2	a=3.138

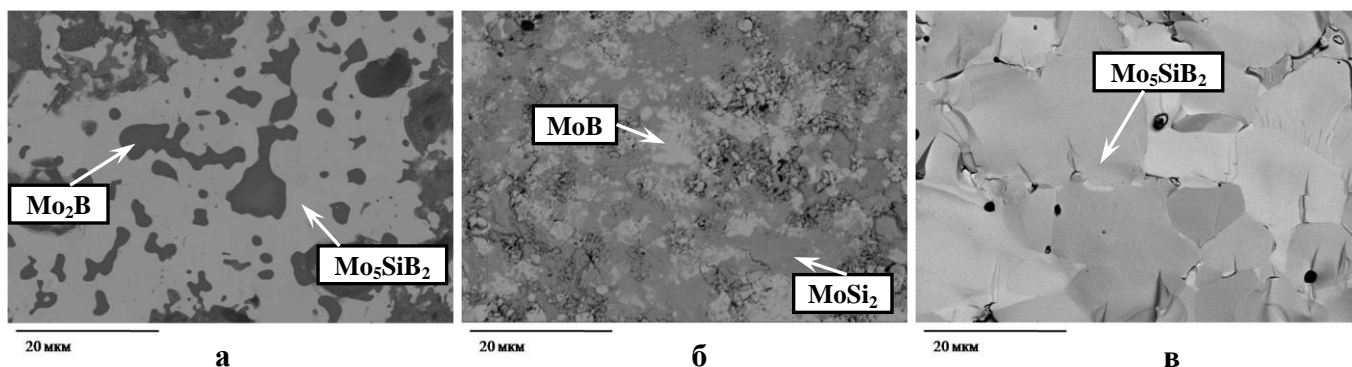


Рисунок 5 – Микроструктура компактной керамики составов:

1 – Mo-4,4%Si-5,1%B (а); 2 – Mo-21,7%Si-4,2%B (б); 3 – Mo-5,3%Si-4,1%B (в)

Энергодисперсионная спектроскопия подтвердила высокую структурную однородность продуктов синтеза. Высокодисперсную структуру имеет двухфазная композиция состава 2 (Рис. 5б), состоящая из конгломератов мелких зерен MoB и матрицы MoSi₂.

Некоторые физические свойства синтезированной керамики в системе Mo–Si–B представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Свойства СВС- керамики в системе Mo–Si–B

Состав	$\rho_{\text{гидр}}$, г/см ³	$\rho_{\text{пик}}$, г/см ³	$P_{\text{ост}}$, %	C, м/с	HV, ГПа
1	6,2	7,1	12,7	3480	9,1
2	7,7	9,0	14,4	3170	14,9
3	8,4	8,8	4,5	4010	13,1

В четвертой главе приведены результаты исследования физико-химических процессов протекающих в системе Cr–Al–Si–B, а также выявленные особенности структуро- и фазообразования продуктов синтеза в волне горения, представлены результаты по получению компактных продуктов синтеза с помощью технологии силового СВС- компактирования, измерены свойства продуктов синтеза.

Зависимости температуры (T_r) и скорости (U_r) горения от начальной температуры (T_0) в системе Cr–Al–Si–B приведены на рисунке 6. При $T_0 = 293$ К инициировать горение удалось лишь в смеси состава 4. Полученные зависимости $T_r(T_0)$ и $U_r(T_0)$ для всех составов имеют линейный характер характерный для СВС- процессов, при которых не происходит полного расплавления продуктов. Линейность зависимостей свидетельствует о том, что с ростом T_0 в интервале значений 290÷750 К стадийность экзотермических химических реакций образования борида, силицида и алюминиды хрома не меняется.

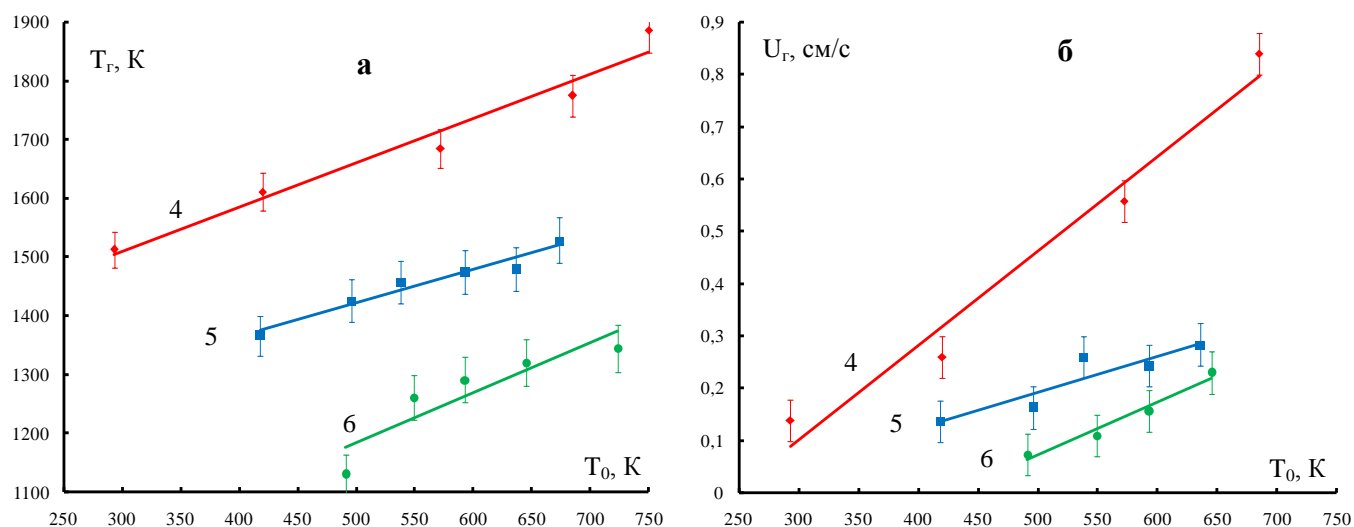
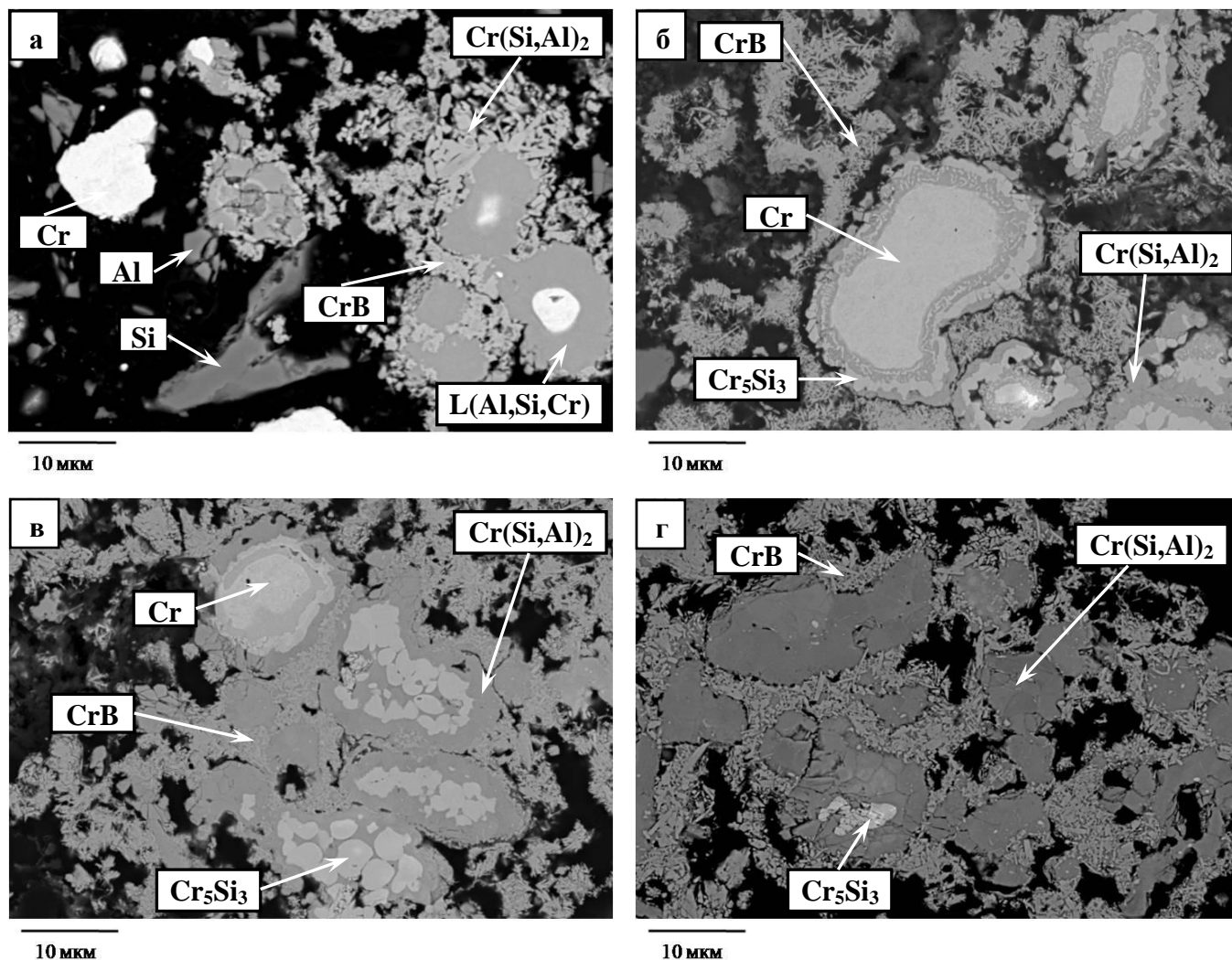


Рисунок 6 – Зависимости температуры (а) и скорости (б) горения от начальной температуры для исследуемых составов: 4 – Cr-8,1Al-12,0%Si-10,5%B; 5 – Cr-16,2Al-12,0%Si-6,0%B; 6 – Cr-21,6Al-12,0%Si-3,0%B

Установлено, что первоначально происходит контактное плавление эвтектики $L \rightarrow Al + 12,2\%Si$ (ат.%) ($T_{пл} = 850$ K) и взаимодействие с хромом протекает через эвтектический расплав. Учитывая низкую растворимость бора в Al ($\sim 0,055$ ат. %), нельзя исключать возможность взаимодействия бора и хрома по механизму газотранспортной реакции посредством переноса В в виде B_2O_2 к поверхности частиц Cr.

Из рисунка 6 видно, что с увеличением концентрации Al и снижением содержания В в реакционной смеси, снижаются значения T_r и U_r . Рассчитанные из этих зависимостей значения $E_{эфф}$ показали, что для состава 4 с минимальным содержанием Al определяющими являются твердофазные и газотранспортная реакции Cr с Si, В и B_2O_2 , протекающие с образованием силицидов и боридов хрома. При этом лимитирующей стадией процесса является реакционная диффузия со значением $E_{эфф} = 290$ кДж/моль. При наибольшем содержании Al (состав 6, табл. 3) количество расплава в зоне горения увеличивается, и определяющим становится взаимодействие хрома через расплав эвтектики L. Это приводит к снижению $E_{эфф}$ до 110 кДж/моль. Для состава 5 значения $E_{эфф}$ является промежуточным и составляет 190 кДж/моль. С ростом доли расплава химическое взаимодействие хрома с алюминием, кремнием и бором протекает с меньшими кинетическими затруднениями.

Исследование остановленного фронта горения в системе Cr–Al–Si–В (состав 4) позволило установить следующую стадийность химических превращений и структурообразования. Первоначально в зоне прогрева (Рис. 7а) происходит контактное плавление эвтектики Al–Si с последующим формированием реакционной поверхности путем растекания расплава по частицам Cr и В. Затем происходит насыщение расплава хромом и бором с последующей кристаллизацией из расплава зерен $Cr(Si,Al)_2$ и CrB. На рисунке 7б показана следующая стадия структурирования в зоне горения – образование вокруг частицы Cr кольцевой области, отличающейся по химическому составу от $Cr(Si,Al)_2$. Данное кольцо светло-серого цвета толщиной ~ 2 мкм по своему составу соответствует соединению Cr_5Si_3 . Этот силицид хрома является наиболее термодинамически устойчивым соединением в системе Cr–Si, образуется при растворении хрома в расплаве на основе алюминия, обогащенном кремнием. На данной стадии в зоне горения можно наблюдать зерна игольчатой формы, соответствующие бориду хрома CrB. На рисунке 7в представлена микроструктура, образующаяся за фронтом горения в зоне дореагирования. Светлые округлые зерна по данным МРСА в основном состоят из Cr и Si, соотношение между которыми близко к фазе Cr_5Si_3 . Помимо этого на данной стадии образуется связанная темно-серая матрица, элементный состав которой соответствует соединению $Cr(Si,Al)_2$. На границе между зернами матрицы расположены игольчатые зерна бориды хрома со средним размером < 1 мкм. Из рисунка 7г видно, что продукт горения является трехфазным и состоит из зерен бориды хрома CrB размером ~ 1 мкм, равномерно распределенных в серой матрице алюмосилицида хрома $Cr(Si,Al)_2$ и небольшого количества светло-серой фазы силицида хрома Cr_5Si_3 .



Рисунке 7 – Микроструктуры ОФГ смеси состава 4 – Cr-8,1Al-12,0%Si-10,5%B, снятые в различных участках образца: а – исходная шихта и фронт горения; б – зона горения; в – зона догорания; г – конечный продукт

С помощью метода ДРА (Рис. 8) для состава 4 удалось установить последовательность химических превращений в волне горения. В первую очередь образуется фаза CrB (Рис. 8в), а фаза на основе силицида и алюминиды хрома Cr(Si,Al)₂ (Рис. 8г) – спустя ~1,00 с.

Выполненные исследования, а также известные литературные данные по механизмам горения СВС смесей в системах Cr–B и Cr–Si, позволили предположить следующую последовательность химических превращений в волне горения четырехкомпонентных смесей.

Движущей силой процесса горения в системе Cr–Al–Si–B является образование эвтектического расплава L и растекание его по поверхности частиц Cr и B с дальнейшим образованием зерен Cr(Si,Al)₂ или Cr₅Si₃. При этом взаимодействие хрома с расплавом протекает без образования промежуточных соединений на границе раздела хром-расплав L.

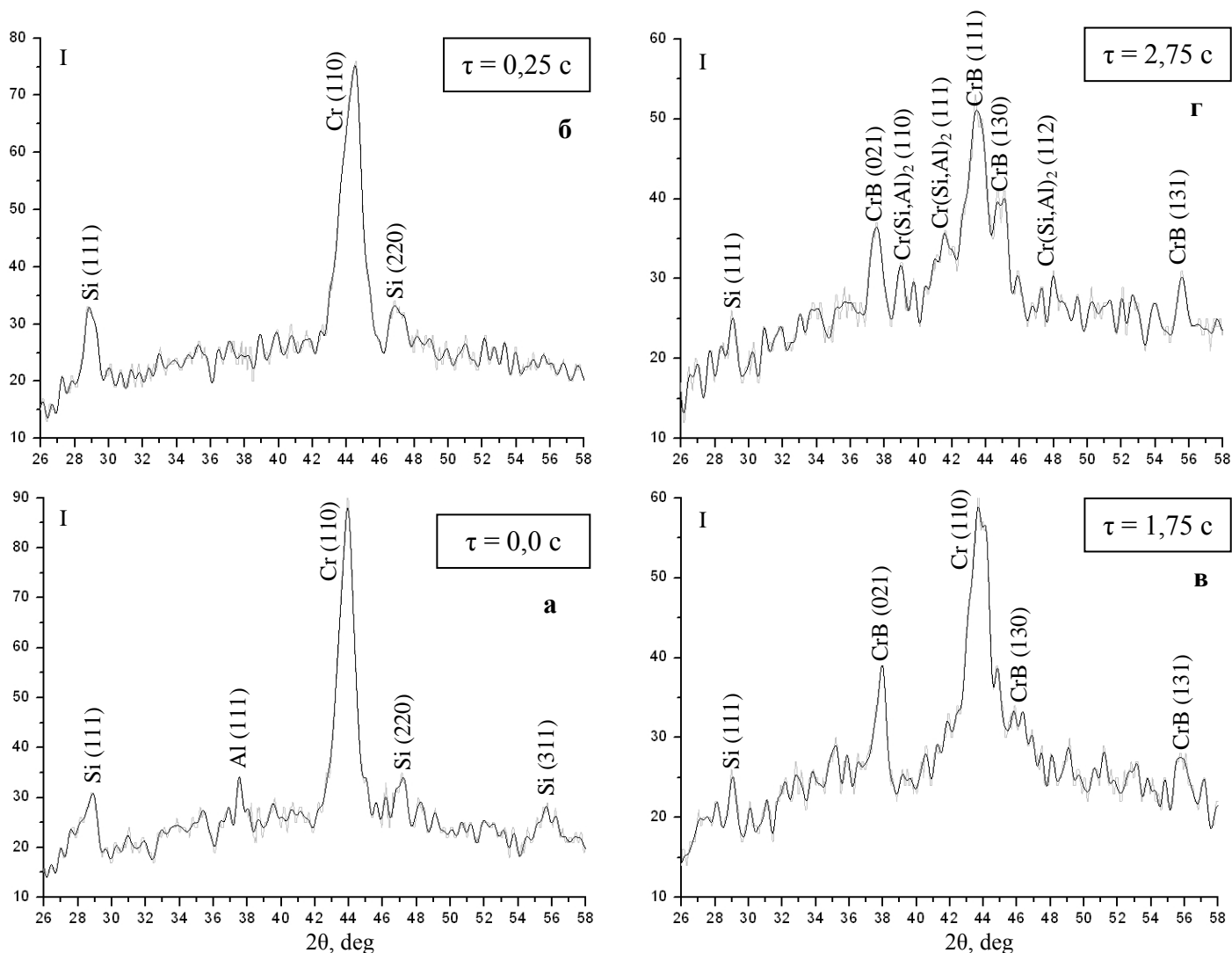
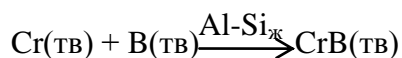
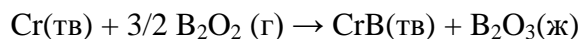
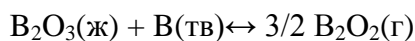


Рисунок 8 – Выборочная последовательность дифрактограмм динамического рентгеноструктурного исследования процесса горения состава 4 – Cr-8,1Al-12,0%Si-10,5%B

Взаимодействие хрома и бора может протекать как через расплав эвтектики L (для смесей, богатых Al) по реакции:



так и посредством газофазного массопереноса летучего оксида B_2O_2 к частицам хрома (для смесей, богатых бором) по реакциям:



В работе определены оптимальные технологические параметры силового СВС-компактирования (время задержки, время выдержки, давление компактирования), позволившие получить малопористые образцы керамических материалов в системе Cr-Al-Si-B. Технологические режимы СВС-компактирования керамических мишеней-катодов на основе боридов, алюминидов и силицидов хрома зарегистрированы в виде ноу-хау № 20-164-2013 ОИС от 30 апреля 2013 г. РФА компактных продуктов синтеза приведен в таблице 7. В продукте смеси

4-го состава подтверждено наличие тройного соединения $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$. В продуктах составов 4 и 6 присутствует небольшое количество тройного боросилицида состава $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{B}_{(x)}$, которое образуется в зоне догорания в результате взаимодействия борида и силицида хрома. На рисунке 9 представлены микроструктуры полученных сплавов и показаны области, где проводился микроанализ состава фаз. Структура образца 4-го состава (Рис. 9а) состоит из зерен CrB игольчатой формы, продольный размер которых составляет порядка 3–5 мкм, равномерно распределенных в связке из $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$. Помимо этого имеются редкие включения крупных зерен $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{B}_{(x)}$. Структура керамики состава 5 (Рис. 9б) отличается от состава 4 и включает в себя зерна силицида хрома Cr_5Si_3 размером 4–10 мкм, помещенные в матрицу $\text{Cr}_4\text{Al}_{11}$, которая играет роль связующей фазы вместо $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$. При этом содержание моноборида хрома ниже.

Таблица 7 – Фазовый состав компактной керамики исследуемых образцов 4–6

Фаза	CrB (<i>oC8/2</i>)		$\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ (<i>hP9/3</i>)		Cr_5Si_3 (<i>tI32/12</i>)		$\text{Cr}_4\text{Al}_{11}$ (<i>aP15/1</i>)		$\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{B}_{(x)}$ (<i>hP18/19</i>)	
Состав	Вес. доля, %	Пер. реш., Å	Вес. доля, %	Пер. реш., Å	Вес. доля, %	Пер. реш., Å	Вес. доля, %	Пер. реш., Å	Вес. доля, %	Пер. реш., Å
4	65	a=2.972 b=7.871 c=2.932	27	a=4.566 c=6.432	–		–		8	a=6.999 c=4.762
5	35	a=2.974 b=7.869 c=2.935	–		26	a=9.188 c=4.648	39	a=5.117 b=8.947 c=5.060 $\alpha=9,162$ $\beta=10,104$ $\gamma=10,679$	–	
6	15	a=2.972 b=7.872 c=2.933	–		24	a=9.184 c=4.643	57	a=5.092 b=8.975 c=5.038 $\alpha=9,186$ $\beta=10,136$ $\gamma=10,697$	4	a=7.020 c=4.755

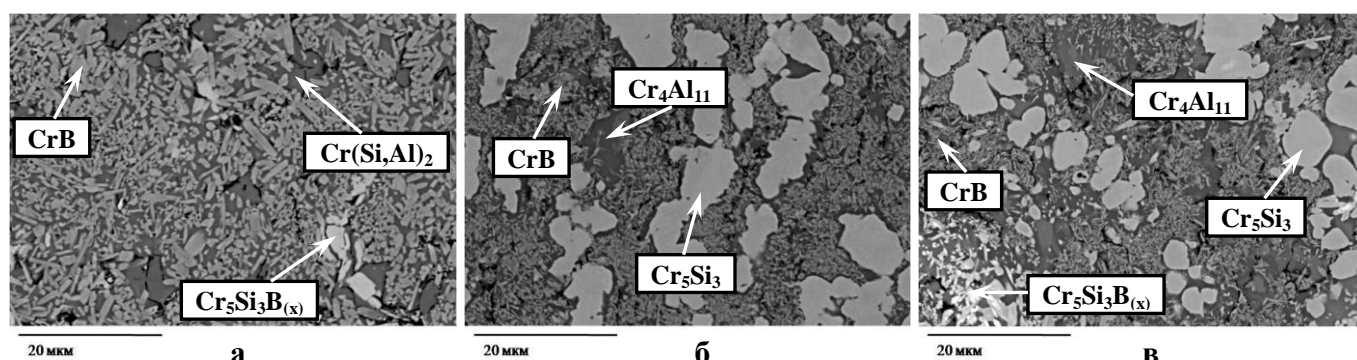


Рисунок 9 – Микроструктуры компактной керамики составов: 4 – Cr-8,1Al-12,0%Si-10,5%B (а); 5 – Cr-16,2Al-12,0%Si-6,0%B (б); 6 – Cr-21,6Al-12,0%Si-3,0%B (в)

Увеличение содержания алюминия до состава 6 (Рис. 9в) приводит более чем к 3-х кратному измельчению зерен моноборида хрома CrB, концентрация которых также снижается, что согласуется с данными РФА. Помимо крупных зерен Cr₅Si₃ и связки Cr₄Al₁₁ в данной керамике встречаются небольшое количество включений Cr₅Si₃B_(x).

Некоторые физические свойства синтезированной керамики в системе Cr–Al–Si–B представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Свойства СВС- керамики в системе Cr–Al–Si–B

Состав	$\rho_{\text{гидр}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{пик}}, \text{ г/см}^3$	П _{ост} , %	C, м/с	HV, ГПа
4	4,6	5,3	13,2	7970	9,8
5	4,5	4,9	8,2	7190	10,6
6	4,6	4,7	2,1	6900	9,1

По результатам выполненной работы сделаны следующие выводы

1. В работе исследованы закономерности влияния начальной температуры СВС процесса и состава исходных реакционных смесей на макрокинетические характеристики процесса горения, стадийности химических превращений и механизмы взаимодействия компонентов в системах Мо–Si–B и Cr–Al–Si–B.

2. Показано, что движущей силой СВС в смесях Мо–Si–B является образование расплава Si и растекание его по поверхности частиц Мо с одновременным химическим взаимодействием, приводящим к появлению промежуточного слоя Mo₃Si. Далее по механизму реакционной диффузии через слой Mo₃Si идет дальнейшее взаимодействие молибдена с расплавом с образованием из расплава зерен фазы MoSi₂.

3. В составах Мо–Si–B, обогащенных Si, взаимодействие Мо и В протекает через расплав кремния, а в составах, богатых В и бедных Si, взаимодействие Мо и В протекает посредством газофазного переноса летучих оксидов MoO₃ и B₂O₂ к частицам бора и молибдена соответственно.

4. В системе Мо–Si–B реакции образования силицида и бориды молибдена могут протекать параллельно и последовательно, чем обусловлен переход горения из режима слияния в режим отрыва и наоборот. В режиме отрыва ведущей является реакция образования MoSi₂, а через небольшой временной промежуток следует образование MoB.

5. По технологии силового СВС- компактирования получены перспективные керамические материалы в тройной системе Мо–Si–B, в том числе на основе Mo₅SiB₂ (T₂-фазы) с содержанием близким к 100 %.

6. В системе Cr–Al–Si–B увеличение содержания Al приводит к снижению температуры горения. Значения T_г и U_г возрастают линейно с ростом начальной температуры T₀, что свидетельствует о том, что стадийность химических реакций образования бориды, силицида и

алюминиды хрома не меняется.

7. С ростом концентрации алюминия в системе Cr–Al–Si–B лимитирующей стадией становится растворение частиц хрома в эвтектическом расплаве Al–Si, что приводит к снижению эффективной энергии активации от 290 до 110 кДж/моль.

8. В системе Cr–Al–Si–B методом динамической дифрактографии установлено последовательное протекание химических превращений: первоначально образуется моноборид хрома CrB, а затем - силицид Cr₅Si₃ или алюмосилицид хрома Cr(Si,Al)₂.

9. По технологии силового CBC- компактирования получены перспективные керамические материалы в четырехкомпонентной системе Cr–Al–Si–B. Основными фазами в составе CBC- керамики являются CrB, Cr₅Si₃, Cr(Si,Al)₂ и Cr₄Al₁₁, а их содержание меняется в зависимости от состава.

10. Установлены оптимальные технологические параметры силового CBC- компактирования продуктов синтеза в системах Mo–Si–B, Cr–Al–Si–B и получены образцы дисковых мишеней-катодов для магнетронного напыления многофункциональных покрытий. Осуществлена апробация технологии получения в ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ».

11. Разработана технологическая инструкция ТИ 44-11301236-2014 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе боридов и силицидов хрома и молибдена для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий и технические условия ТУ 1984-032-11301236-2013 на керамические мишени-катоды, зарегистрированные во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ».

Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Левашов Е.А., Новиков А.В., Свиридова Т.А., Кочетов Н.А. Синтез высокотемпературной керамики на основе Mo₅SiB₂ в режиме горения. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013, № 3, с. 54–60.

2. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю., Швындина Н.В., Свиридова Т.А., Тимофеев А.Н. Особенности горения в системе Mo–Si–B. Часть 1. Механизм и кинетика. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013, № 4, с. 19–31.

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базы данных Scopus, Web of Science:

3. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Shvyndina N.V., Sviridova T.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation. // Ceramics International. 2014, Vol. 40, Iss. 5, pp. 6541–6552.

4. Potanin A.Yu., Pogozev Yu.S., Levashov E.A., Kovalev D.Yu., Novikov A.V. Features of structural and phase transformations in Mo–Si–B and Cr–Al–Si–B systems during self-propagating high-temperature synthesis // Eurasian Chemico-Technological Journal 16 (2014) 53–58.

5. Pogozev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kovalev D.Yu. The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the Cr–Al–Si–B system. // Ceramics International. 2014, Vol. 40, Iss. 10, pp. 16299–16308.

Публикации в материалах научно-технических конференций:

6. Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез электродных материалов на основе боридов и силицидов молибдена для осаждения жаростойких покрытий. // III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва. 29 мая – 1 июня 2012 г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012, 476–477 с.

7. Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А. Композиционные СВС- материалы на основе боридов и силицидов молибдена для осаждения наноструктурных покрытий высокотемпературного применения. // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12): Труды международной научно-технической конференции. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2012. 509–512 с.

8. Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю. Исследование закономерностей горения и механизмов фазо- и структурообразования СВС- композиционных материалов на основе боридов и силицидов молибдена. // Десятая Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, 2012, Черногловка, Россия, с. 60–62.

9. Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Власова А.Ю., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю. СВС керамических катодов в системе Cr-Al-Si-B для осаждения наноструктурных жаростойких покрытий. // V Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2013». Звенигород. 23-27 сентября 2013 г. / Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2013, 520 с.

10. Pogozev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Novikov A.V., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Shvindina N.V. Peculiarities of combustion and structure formation of multicomponent Cr-Al-Si-B ceramics. // XII International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS 2013), 21-24 october 2013, South Padre Island, Texas, USA, P. 129–130.

11. Levashov E.A., Pogozev Yu.S., Potanin A.Yu., Kochetov N.A., Patsera E.I., Kurbatkina V.V., Filonov M.R. Peculiarities of combustion and chemical reactions in system Mo-Si-B advanced for heat resistance materials production. // XII International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS 2013), 21-24 october 2013, South Padre Island, Texas, USA, P. 176–177.

12. Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю. Получение

электродных материалов в системе Cr-Al-Si-B методом СВС для осаждения покрытий, стойких к высокотемпературному окислению. // Одиннадцатая Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, 2013, Черноголовка, Россия, с. 40–41.

13. Levashov E.A, Patsera E.I., Potanin A.Yu, Pogozhev Yu.S., Kurbatkina V.V., Kochetov N.A. Peculiarities of Combustion and Structure Formation Routes in Multicomponent SHS-Systems with Participation of Gas Transport Reactions. // 13th Int / Ceramics Congress (CIMTEC 2014), 8-13 June 2014, Montecatini Terme, Italy, CB-9.1:IL02, http://www.cimtec-congress.org/abstracts_special_session_cb-9.

14. Потанин А.Ю., Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Ковалев Д.Ю., Новиков А.В. Особенности структурно-фазовых превращений в волне горения многокомпонентных СВС-систем Mo-Si-B, Cr-Al-Si-B. // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'14): Труды международной научно-технической конференции. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2014. 324–330 с.

Свидетельство Ноу-хау:

15. Левашов Е.А., Штанский Д.В., Погожев Ю.С., Кудряшов А.Е., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Новиков А.В., Купцов К.А., Пацера Е.И., Потанин А.Ю. Ноу-хау: Способ получения керамических композиционных мишеней-катодов на основе борида, алюминиды и силицида хрома для магнетронного осаждения жаростойких покрытий. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности № 20-164-2013 ОИС от 30 апреля 2013 г.

16. Левашов Е.А., Штанский Д.В., Погожев Ю.С., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Новиков А.В., Шевейко А.Н., Потанин А.Ю. Ноу-хау: Способ получения керамических композиционных мишеней-катодов на основе бориды и силицида молибдена для магнетронного осаждения жаростойких покрытий. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности № 20-164-2014 ОИС от 01.09.2014 г.

ОТЗЫВ

научного руководителя на диссертационную работу Потанина Артёма Юрьевича по теме: «Получение керамических материалов в системах Mo-Si-B и Cr-Al-Si-B методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Потанин Артём Юрьевич поступил в «МИСиС» в 2006 г. и успешно освоил учебную программу по специальности 150108 «Порошковая металлургия, композиционные материалы, покрытия» на кафедре Порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП). В 2011 году Потанин А.Ю. на «отлично» защитил дипломную работу по теме: «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных керамических материалов на основе карбида и никелида титана, легированных наночастицами, для электроискрового осаждения многофункциональных покрытий» с присвоением квалификации «Инженер» по специальности: «Порошковая металлургия, композиционные материалы, покрытия».

В 2011 году Потанин А.Ю. поступил в очную аспирантуру НИТУ «МИСиС» по специальности 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы», которую успешно окончил в 2014 г., сдав кандидатские экзамены (иностранный язык и специальность) на «отлично», (философию) на «хорошо» и подготовив диссертацию по теме: «Получение керамических материалов в системах Mo-Si-B и Cr-Al-Si-B методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза».

Потанин А.Ю. зарекомендовал себя грамотным специалистом, способным самостоятельно решать различные научные и прикладные задачи. Его отличает высокая требовательность к организации экспериментов, вдумчивость и аккуратность при анализе результатов. Им освоены методики исследования процессов горения, вопросы теории и практики СВС- процессов, технология силового СВС- компактирования применительно к получению компактных керамик, современные физические и физико-химические методы исследования (рентгенофазовый анализ, оптическая и электронная микроскопия, прецизионные исследования механических характеристик). Потанин А.Ю. непрерывно повышает свою квалификацию, участвуя в международных школах, семинарах и конференциях, выступая с устными и стендовыми в том числе на английском языке.

По материалам диссертации им опубликовано 5 научных статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science. Он выступил с докладами по теме диссертации на 9 научных конференциях, имеет 2 ноу-хау, зарегистрированных в депозитарии «МИСиС».

Таким образом, Потанин Артём Юрьевич, является сложившимся специалистом и перспективным научным работником, имеющим все квалификационные признаки кандидата технических наук.

Считаю, что диссертационная работа Потанина А.Ю. по теме: «Получение керамических материалов в системах Mo-Si-B и Cr-Al-Si-B методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза» соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам соискатель заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Научный руководитель
Доктор технических наук, профессор
Заведующий кафедрой ПМиФП,
Директор НУЦ СВС



Е. А. Леванов

Подпись
начальник отдела
кадров НИТУ «МИСиС»

Криволапова О.Н.

09 2014 г.