



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный
технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

ул. Молодогвардейская, 244,
гл. корпус, г. Самара, 443100
Тел.: (846) 278-43-11, факс (846) 278-44-00
E-mail: rector@samgtu.ru
ОКПО02068396, ОГРН1026301167683,
ИНН 6315800040, КПП 631601001

Ученому секретарю
Диссертационного совета Д212.132.05
при НИТУ «МИСИС»
Т.А. Лобовой

119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4

11.04.18 № 02.02.08/1209
На № _____ от _____

Направляем отзыв ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» как ведущей организации на диссертационную работу Яцюка Ивана Валерьевича «Получение методом СВС перспективных керамических материалов на основе боридов, силицидов циркония и карбида кремния», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Приложение: Отзыв в 2-х экз., на 8 листах каждый.

Первый проректор-
проректор по научной работе
доктор технических наук, профессор



М.В. Ненашев

Handwritten signature



**САМАРСКИЙ
ПОЛИТЕХ**
Опорный университет

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный
технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

ул. Молодогвардейская, 244,
гл. корпус, г. Самара, 443100
Тел.: (846) 278-43-11, факс (846) 278-44-00
E-mail: rector@samgtu.ru
ОКПО 02068396, ОГРН 1026301167683,
ИНН 6315800040, КПП 631601001

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор -
проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет»
доктор технических наук, профессор
В. В. Исмаилов
«11» _____ 2018 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о научно-практической ценности диссертации

Яцюка Ивана Валерьевича

на тему: «Получение методом СВС перспективных керамических материалов на основе
боридов, силицидов циркония и карбида кремния»
на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Актуальность темы.

В настоящее время особое внимание уделяется созданию высокотемпературных материалов для конструирования ответственных деталей, узлов ракетно-космической техники, работающих в условиях повышенных температур и окислительных сред. К перспективным материалам относятся керамики на основе боридов и силицидов переходных металлов, в первую очередь циркония и молибдена, а также карбида кремния. При высокотемпературном окислении на поверхности формируется защитная оксидная пленка, препятствующая проникновению кислорода вглубь материала. Подобного рода керамика также обладает комплексом уникальных свойств: высокой теплопроводностью, твердостью, низкой плотностью и высокими прочностными характеристиками при повышенных температурах.

Актуальность диссертационной работы заключается в создании объемных конструкционных материалов для работы при температурах более 2000 °С, а также защитных покрытий путем использования данных материалов в качестве мишеней-катодов в технологиях ионно-плазменного напыления.

Одним из эффективных методов получения твердорастворных соединений и гетерофазных материалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который позволяет получать уникальные порошки заданной зернистости и компактные заготовки требуемых размеров. При этом метод СВС позволяет проводить процесс получения целевого продукта в одну стадию, используя в качестве исходного сырья доступные порошки элементов, а не дорогостоящие дефицитные порошки боридов, силицидов, карбидов, оксидов и т.д. Перспективным и бурно развивающимся направлением являются гибридные технологии, сочетающие СВС с горячим прессованием (ГП) и искровым плазменным спеканием (ИПС).

При разработке новых материалов с помощью СВС важным является исследование стадийности протекания в волне горения химических превращений и структурообразования продуктов синтеза. Полученные знания позволяют установить взаимосвязь между составом и дисперсностью реакционной порошковой смеси и структурой и свойствами продуктов синтеза. Это обеспечивает воспроизводимость результатов и управляемость процессом синтеза конечных продуктов.

Предложенные Яцюком И.В. новые научные положения строго аргументированы, обоснованы как теоретически, так и подтверждены практически и экспериментально. Приведенные достоверные научные результаты могут быть использованы для решения многих научных и прикладных задач.

Диссертационная работа И.В. Яцюка на тему: «Получение методом СВС перспективных керамических материалов на основе боридов, силицидов циркония и карбида кремния» посвящена вышеуказанной проблематике, её постановка отражает мировые тенденции в области разработки методов получения высокотемпературной боридно-силицидной и карбидной керамики. В представленной работе достаточно подробно описаны процессы, протекающие при синтезе материалов в системах ZrB_2 - $ZrSi$ - $ZrSi_2$ и ZrB_2 - SiC , изучены кинетические параметры горения, процессы фазо- и структурообразования, а полученные знания позволяют эффективно управлять структурой и свойствами конечных продуктов и изделий. Актуальность работы подтверждается выполнением ее в рамках соответствующей федеральной целевой научно-технической программы, а также научно-технических программ РФФИ, РНФ, проектной части госзадания и гранта НИТУ «МИСиС» по договору в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров «5-100».

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что Яцюком И.В. было установлено определяющее влияние жидкофазных процессов химического взаимодействия на кинетику процесса горения элементных реакционных смесей в системах $Zr-Si-B-(Al)$ и $Zr-Si-B-C$. Также была определена стадийность химических превращений в волне горения смесей $Zr-$

Si-B-(Al) и Zr-Si-B-C: в зоне горения из расплава первоначально выделяется фаза ZrB_2 , а фазы $ZrSi/ZrSi_2(ZrSiAl_2)$ или SiC образуются с временной задержкой в 0,5 с. Изменение температуры горения путем подогрева от внешнего источника тепла или путем разбавления реакционной смеси конечным продуктом качественно не влияет на стадийность фазообразования. Показана взаимосвязь физико-механических свойств керамических материалов в системе Zr-Si-B-Al и соотношения компонентов в реакционных смесях, проявляющаяся в том, что рост концентрации Si и Al приводит к увеличению доли легкоплавких эвтектик Zr-Si, Zr-Al и Al-Si, что способствует снижению остаточной пористости керамики ZrB_2 - $ZrSi_2$ -ZrSi-ZrSiAl₂. Установлено, что в системах Zr-Si-B-(Al) и Zr-Si-B-C-(Mo) наиболее высокой жаростойкостью (свыше 2000 °C) обладают керамические материалы, в структуре которых содержатся соединения ZrSi, $ZrSi_2$, $ZrSiAl_2$, SiC и отсутствует свободный кремний, за счет образования на поверхности последовательно расположенных оксидных пленок ZrO_2 - $ZrSiO_4$, SiO_2 - B_2O_3 , ZrO_2 - SiO_2 , обладающих эффектом самозалечивания путем заполнения трещин боросиликатной окалиной. Обнаружена взаимосвязь между соотношением фаз ZrB_2 /SiC и теплопроводностью керамики ZrB_2 -SiC-MoSi₂, проявляющаяся в том, что с увеличением доли SiC наблюдается рост коэффициента теплопроводности, что способствует быстрому отводу тепла из зоны контакта с высокоэнтальпийным потоком окислительного газа.

Практическая значимость работы заключается в установлении оптимальных технологических режимов силового CBC-компактирования и изготовлении керамических мишеней-катодов на основе ZrB_2 - $ZrSi/ZrSi_2(ZrSiAl_2)$. В ООО «НПО «МЕТАЛЛ» проведена апробация новых составов мишеней-катодов на основе ZrB_2 - $ZrSi/ZrSi_2(ZrSiAl_2)$ в технологии магнетронного распыления многокомпонентных высокотемпературных покрытий. Также установлены оптимальные режимы синтеза гетерофазного порошкового полуфабриката $ZrB_2 + X\% \text{ SiC}$ ($X = 25, 50$ и 75%), в том числе легированного дисилицидом молибдена, и его последующей консолидации методами горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС). В ОАО «Композит» проведены стендовые газодинамические испытания консолидированной керамики на основе ZrB_2 -SiC. Наилучшую стойкость при 2100 °C за 130 секунд испытаний показала керамика $ZrB_2 + 25\% \text{ SiC} + 5\% \text{ MoSi}_2$.

Диссертационная работа изложена на 180 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка цитируемой литературы (214 источников) и 6 приложений. Работа иллюстрирована 71 рисунком и 20 таблицами, содержит 20 формул.

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулирована ее цель, задачи исследования, дан подробный анализ состояния рассматриваемых в диссертации проблем, показаны научная

новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведен перечень основных публикаций на тему диссертации.

В первой главе автором диссертационной работы выполнен литературный обзор, в котором представлен подробный анализ и описание разновидностей технологии и основных режимов процесса СВС. Рассмотрены физико-химические основы СВС, его преимущества и недостатки в сравнении с другими методами получения материалов и изделий. Подчеркнута высокая значимость процесса предварительного механического активирования (МА) как способа повышения реакционной способности СВС шихты. Также приведен анализ актуальных исследований и разработок в области высокотемпературной керамики и покрытий на основе боридов, в первую очередь ZrB_2 , силицидов и карбидов тугоплавких металлов. Описаны и проанализированы различные методы получения керамических материалов, в том числе технология силового СВС-компактирования, горячего прессования (ГП), горячего изостатического прессования (ГИП), искрового плазменного спекания (ИПС), а также методы нанесения высокотемпературных защитных покрытий. Особое внимание уделено описанию и анализу технологии магнетронного распыления мишеней-катодов. В конце главы представлено заключение по литературному обзору, где сформулированы основные нерешенные проблемы в рассматриваемой области и подчеркнута актуальность проводимого исследования.

Во второй главе описаны используемые в работе исходные материалы и технологии получения порошковой и компактной высокотемпературной керамики, а также тонких защитных покрытий. Автором рассмотрены методики экспериментальных исследований фазового и химического состава, свойств получаемых материалов, в том числе оптическая и сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный фазовый анализ, динамический рентгенофазовый анализ, методики определения плотности и пористости компактной керамики, твердости, модуля упругости и упругого восстановления, метод определения температуропроводности, методика определения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), методики исследования состава магнетронных покрытий, а также методики определения стойкости к высокотемпературному окислению компактных материалов и покрытий. Кроме того, подробно описана методика стендовых газодинамических испытаний компактной керамики в потоке высокоэнтальпийного газа.

Высокую **практическую значимость** могут представлять предложенные в диссертационном исследовании двухстадийные схемы получения исходных реакционных смесей в системе $Zr-Si-B-C-(Mo)$, обеспечивающие их гомогенизацию и усреднение размеров исходных компонентов. Синтезированный конечный продукт обладает повышенными характеристиками: низкой остаточной пористостью (менее 2 %), высокими физическими

свойствами и структурной однородностью, что подтверждается приведенными в работе экспериментальными данными.

В третьей главе подробно изучены и описаны особенности горения и структурообразования в системе Zr-Si-B-(Al) при синтезе высокотемпературной керамики $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-ZrSi-ZrSiAl}_2$. Установлено, что изменение температуры горения реакционной смеси путем увеличения начальной температуры процесса подогревом от внешнего источника тепла или путем разбавления смеси конечным продуктом $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-ZrSi}$ качественно не влияет на стадийность химических превращений в волне горения смесей Zr-Si-B-(Al) : первоначально путем кристаллизации из расплава Zr-Si-(Al)-(B) образуется фаза ZrB_2 , а фазы силицидов циркония появляются с запаздыванием в 0,5 с. Приведены результаты комплекса структурных исследований методами СЭМ, ЭДС и РФА, физические свойства компактной СВС-керамики, которая характеризуется высокой твердостью и низкой остаточной пористостью. **Практически значимой** является оптимизация технологических режимов силового СВС-компактирования, по которому были получены дисковые керамические мишени-катоды $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-ZrSi-ZrSiAl}_2$, обладающие высокой структурной однородностью. Методом магнетронного напыления была нанесена серия защитных покрытий Zr-Si-B-(N)-(Al) , структура и свойства которых также были подробно изучены. Покрытия обладают однородной сплошной структурой без столбчатых элементов, также ими была продемонстрирована стойкость к высокотемпературному окислению вплоть до 1400-1500 °C за счет формирования плотной защитной оксидной пленки, представленной слоем $(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2$ с вкраплением наночастиц ZrO_2 .

В четвертой главе представлен комплекс исследований, посвященный изучению кинетики и механизма горения, а также стадийности фазо- и структурообразования в волне горения в системе Zr-Si-B-C . Также приведены результаты структурных исследований полученного высокодисперсного порошкового полуфабриката и компактной керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC-(MoSi}_2\text{)}$ методом СВС и путем консолидации полученных СВС порошков методами ГП и ИПС. В соответствующих таблицах представлены физические и теплофизические свойства полученной керамики. Практически подтверждена оптимальность выбранной двухстадийной схемы получения исходных реакционных смесей в системе Zr-Si-B-C-(Mo) , а также режимов проведения процессов ГП и ИПС при получении керамики, которая характеризуется высокой структурной однородностью, твердостью, теплопроводностью, низкой остаточной пористостью и низкими значениями ТКЛР.

В пятой главе представлены результаты испытаний на стойкость к высокотемпературному окислению СВС керамики $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi-ZrSi}_2$ и $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$. Показаны экспериментальные данные по определению жаростойкости и газодинамическим испытаниям компактной керамики. В результате высокотемпературного окисления образцов при

температуре 1200 °С в зависимости от состава на их поверхности формируется оксидная пленка $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, а при выдержках более 10 ч также силикат ZrSiO_4 , служащие эффективным диффузионным барьером и снижающие скорость окисления. Установлено, что лучшей жаростойкостью обладают материалы, в структуре которых весь Si связан в силициды циркония и карбид SiC. **Практически важным** является то, что компактная керамика на основе $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$ и $\text{ZrB}_2\text{-SiC-(MoSi}_2\text{)}$, также успешно прошедшая стендовые газодинамические испытания, может быть рекомендована для изготовления различных ответственных элементов конструкций техники высокотемпературного назначения. Стойкость керамики к воздействию высокоскоростного газового потока вплоть до температуры 2100 °С обусловлена формированием на поверхности испытуемых образцов последовательно расположенных оксидных пленок $\text{ZrO}_2\text{-ZrSiO}_4$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, обладающих эффектом самозалечивания.

Завершают диссертационную работу общие выводы, позволяющие объективно оценить значимость проведенных исследований.

Раздел «Приложения» включает копии следующих документов: технологической инструкции ТИ 45-11301236-2018 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе борида и силицида циркония для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий; технологической инструкции ТИ 46-11301236-2018 на производство гетерофазного порошкового полуфабриката на основе борида, силицида циркония и карбида кремния методом СВС; технических условий ТУ 1984-023-11301236-2016 «Мишени функционально-градиентные композиционные СВС-П»; «ноу-хау» на состав и способ получения гетерофазного порошкового полуфабриката на основе боридов и силицидов циркония и молибдена для технологии шликерного осаждения высокотемпературных защитных покрытий (№ 38-164-2017 ОИС от «27» декабря 2017 г.); также копии актов опытно-промышленной проверки СВС-технологии получения дисковых мишеней-катодов на основе борида и силицида циркония и акта газодинамических испытаний компактной керамики на основе $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$ и $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$.

По диссертационной работе Яцюка И.В. имеются следующие замечания:

1. В главе 1 при обзоре высокотемпературной керамики приводятся в основном зарубежные публикации. Не показано, насколько получили развитие исследования в области высокотемпературной керамики на основе боридов, силицидов циркония и карбида кремния в Российской Федерации. Следовало бы отразить важные результаты по этой тематике, полученные в ИОНХ РАН на основе использования золь-гель синтеза и представленные в докторской диссертации Е.П. Симоненко «Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния», 2016 год, а также результаты

Пермского национального исследовательского политехнического университета, представленные в кандидатской диссертации Е.Н. Портновой «Получение ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборидов циркония и гафния», 2016 год.

2. В главе 3 на рисунке 3.24 (с. 110) представлена микроструктура покрытия Zr-(Si)-B-(Al) после испытаний на жаростойкость при температуре 1500 °С в течение 10 минут. На изображениях поперечного излома не приведена толщина окисленного слоя, а также слоя SiO₂.

3. Из описания методики не понятно, производился ли контроль и сравнение химического состава исходных порошков и шихты после смешивания в ПЦМ и ШВМ.

4. В главе 5 в таблице 5.5 (с. 145) автор предлагает новые дополнительные обозначения для образцов, подвергнутых газодинамическим испытаниям: образец №1, 2, 3 и 4. Более понятным было бы обозначение образцов по составам в соответствии с таблицами 2.2 и 2.3 (глава 2, с. 52 и 53), как в предыдущих главах.

5. В списке литературы много публикаций в виде статей приведено без названия статей.

Указанные замечания не снижают ценность и значимость диссертационной работы Яцюка И.В., являющейся законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне. Выводы по работе обоснованы и аргументированы, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Общая оценка содержания диссертации.

По теме диссертации опубликовано 15 научных работ: 5 статей в научной периодической литературе, рекомендованной ВАК и входящей в базы данных Scopus и Web of Science, а также 9 тезисов в сборниках докладов международных и всероссийских конференций. Автореферат полностью отражает содержание работы.

Диссертантом обоснована возможность применения метода СВС для получения высокотемпературной керамики на основе боридов, силицидов циркония и карбида кремния, в том числе мишеней-катодов для магнетронного напыления защитных покрытий, а также высокодисперсного гетерофазного порошкового полуфабриката для последующей консолидации методами ГП и ИПС, что позволяет расширить границы применимости СВС-технологий в области создания компактных материалов и покрытий ответственного назначения.

В диссертационной работе определены оптимальные параметры и технологические режимы силового СВС-компактирования, горячего прессования и искрового плазменного спекания для получения компактной высокотемпературной СВС керамики ZrB₂-ZrSi/ZrSi₂-(ZrSiAl₂) и консолидированной СВС+ГП и СВС+ИПС керамики ZrB₂-SiC-MoSi₂.

По объему полученных результатов и научной значимости диссертация Яцюка И.В. соответствует требованиям п.п. 9 и 14, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Яцюк Иван Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Отзыв составлен и принят на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Яцюка И.В., обсуждения презентации доклада Яцюка И.В. на семинаре кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», протокол № 6 от 10 апреля 2018 г.

Заведующий кафедрой «Металловедение,
порошковая металлургия, наноматериалы»,
доктор физико-математических наук, профессор



Амосов

Александр Петрович

Телефон: (846) 242-28-89. E-mail: egundor@yandex.ru.

Ученый секретарь кафедры «Металловедение,
порошковая металлургия, наноматериалы»,
кандидат технических наук, доцент



Пугачева

Татьяна Михайловна

Телефон: (846) 242-28-89. E-mail: t.pugacheva15@yandex.ru.

«Подписи рецензентов заверяю»

Ученый секретарь ФГОУ ВО «СамГТУ»

доктор технических наук



Ю.А. Малиновская

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Тел.: 8 (846) 278-43-11, Факс: (846) 278-44-00, E-mail: rector@samgtu.ru