

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Вдовина Юрия Сергеевича
«ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Mo-Si-B»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества.

Актуальность избранной темы и выполненной работы

В настоящее время сплавы на основе молибдена с добавками Si и В рассматривают в качестве перспективных материалов для создания газотурбинных двигателей нового поколения с высокой рабочей температурой. Совместное введение кремния и бора в молибден позволяет сформировать плотное боросиликатное стекло, защитить сплав от окисления и сохранить его прочность при высокой температуре. Основными методами получения сплавов на основе молибдена с добавками Si и В являются литьё, технология направленной кристаллизации, порошковая металлургия. В последние 25 лет большое внимание уделяется исследованию применения различных методов получения жаропрочных сплавов на основе молибдена с добавками Si и В из порошков, в том числе методов с использованием процесса СВС: силового СВС-компактирования и сжигания в «химической печи». Однако до сих пор не разработано метода получения из порошков, пригодного для промышленного производства высококачественных жаропрочных сплавов на основе молибдена с добавками Si и В.

В представленной диссертационной работе впервые поставлена задача, направленная на получении литых сплавов на основе Mo-Si-B из порошков ресурсосберегающим методом центробежной СВС-металлургии. Актуальность темы исследований подтверждается её выполнением по Государственному заданию ИСМАН научно-исследовательской работы 2018-2021 “Разработка научных основ высокоэффективных технологий получения консолидированных материалов методами горения под силовым воздействием”, а также выполнением при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проекта “Высокотемпературный синтез литых композиционных материалов на основе силицидов молибдена” (проект 18-08-00228).

Содержание диссертационной работы

Диссертация Вдовина Ю.С. состоит из введения, семи глав, общих результатов и выводов, списка использованных источников из 155 наименований, приложения на 1 странице. Объем диссертации составляет 139 страниц.

Во введении диссертационной работы обосновывается актуальность и новизна темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлены научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы защищаемые положения и соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она представлена к защите.

Глава 1 содержит результаты аналитического обзора литературы. Описан самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) тугоплавких неорганических соединений, в том числе наиболее подробно такой его технологический тип как СВС-металлургия. Рассмотрена центробежная СВС-металлургия с закономерностями горения смесей термитного типа под воздействием перегрузки, формирование состава и структуры литых продуктов горения. Изложены особенности центробежной СВС-пропитки и центробежной СВС-наплавки. Рассмотрены жаропрочные сплавы, технологии их получения. Подробно изложена СВС-металлургия жаропрочных сплавов, перспективы ее применения для получения сплавов основе Mo-Si-B. Глава заканчивается постановкой задачи исследования.

Глава 2 содержит методики проведения экспериментов. Дано описание используемых исходных материалов, центробежных установок СВС-металлургии и методик исследования как процесса синтеза, так и продуктов синтеза. Центробежные установки разделены на лабораторные и опытно-технологические. Лабораторные установки предназначены для сжигания малых масс шихты (20-50 г) с целью исследования закономерностей и механизма СВС-процесса, а также получения небольших образцов для анализа химического и фазового составов, структуры и состава структурных составляющих. Опытно-технологическая установка, предназначена для сжигания больших масс шихты (0,5-5 кг) с целью наработки опытных партий материалов, а также для исследования влияния масштабного фактора на процесс, состав и структуру продуктов синтеза. В экспериментах определяли линейную скорость горения, относительную потерю

массы при горении и полноту выхода целевых элементов в слиток. Для определения химического состава и структуры продуктов синтеза использовали автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Содержание легких элементов (бора, углерода и алюминия) определяли методами аналитической химии.

В главе 3 представлены результаты исследований по разработке центробежной СВС-металлургия литых сплавов на основе молибдена с добавками Si и В. Для проведения исследований использовали смеси, включающие высокоэкзотермический термитный ($\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$) и низкоэкзотермический элементный ($\text{Mo}/\text{Si}/\text{B}$) составы. Из термодинамических расчётов с применением компьютерной программы “Термо” следует, что с ростом доли элементного состава от нуля до 100% мас. расчётная адиабатическая температура горения понижается от 3800 К до 1200 К. При температуре горения выше 3000 К конденсированные продукты (целевой сплав (Mo-Si-B) и шлак (Al_2O_3) находятся в жидком состоянии, но образуется также до 10 % мас. газов и паров металлов и субоксидов.

В экспериментах в связи с высоким уровнем газообразования, сопровождаемым интенсивным разбросом смеси, с целью подавления разброса применяют центробежные установки, воздействуя перегрузкой. Установлены оптимальные параметры процесса: при вариации доли низкоэкзотермической смеси от 0 до 40% мас. и перегрузки от 1 до 400 г продукты горения формируются в виде двухслойного слитка: нижний слой Mo-Si-B (целевой продукт) и верхний слой Al_2O_3 (шлаковый продукт). Содержание Mo в сплаве составляет ~91-92%, кремния ~3%, Al ~2% и O ~2%, а содержание бора в литом сплаве Mo-Si-B составляет 0,8-1,0% мас. По данным рентгенофазового анализа, литой сплав Mo-Si-B содержит 3 фазы: Mo, Mo_3Si и Mo_5SiB_2 . Представлена микроструктура сплава из этих трех фаз.

Глава 4 посвящена проведению исследований по введению Nb в состав сплава Mo-Si-B с расчётным содержанием Nb в сплаве 3,4%. Методология процесса получения Mo-Nb-Si-B была аналогичной изложенной в главе 3 при получении Mo-Si-B с добавлением необходимого количества ниобия в состав низкоэкзотермической элементной смеси. Из результатов экспериментов следует, что содержание элементной смеси 10-40% является оптимальным для получения

литого Mo-Nb-Si-B. Продукты горения смеси представляют собой слиток, чётко разделенный на 2 слоя и выход сплава в слиток максимальный. С ростом перегрузки от 1 до 400 г скорость горения и выход сплава в слиток возрастают, а потеря массы уменьшается. В составе литого сплава выявлены 3 фазы: твёрдый раствор Mo, Mo_3Si и Mo_5SiB_2 , в которых растворены Nb и Al.

Во второй части главы для получения сплава Mo-Nb-Si-B была использовано разбавление высокоэкзотермической смеси $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ корундом Al_2O_3 , что позволило исключить использование более дорогих и дефицитных Mo и Nb, хотя и уменьшило долю целевого продукта и увеличило долю шлаковой фазы. Оптимальными параметрами для получения сплава при разбавлении смеси корундом оказались его доля 10-25% и перегрузка более 40 г.

В главе 5 изучено влияние добавок Ti и C в смеси $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ и $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$ на процесс и формирование состава и структуры литых сплавов Mo-Si-B-Ti-C и Mo-Ni-Ti-C в процессах центробежной СВС-металлургии. Для введения Ti и C в сплав Mo-Si-B использовали смесь составов $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ с добавкой 20% Al_2O_3 для уменьшения разброса и Ti+C с варьированием содержания от 0 до 5 %, которое оказалось оптимальным для получения литого сплава Mo-Si-B-Ti-C. Введение Ti и C в состав сплава существенно изменяет его микроструктуру с формированием светлых дендритов с различным направлением, а также карбидных и титановых включений чёрного цвета. При получении сплавов Mo-Ni-Ti-C варьировали соотношение масс базовой смеси $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$ и добавок T+C или TiC. Из термодинамического расчёта следует, что с ростом доли Ti+C адиабатическая температура химического превращения проходит через минимум ($T=2600$ K) при $(\text{Ti}+\text{C})=50\%$, содержание конденсированной фазы линейно возрастает от 90 до 100%, а содержание газообразных продуктов монотонно убывает от 10% до нуля. Однако при экспериментальном исследовании обнаружено, что в обоих случаях при 20% содержания этих добавок достигается предел гравитационной сепарации литого сплава и шлака Al_2O_3 , а при $(\text{Ti}+\text{C})=30\%$ достигается предел горения. При содержании добавок 5÷20% продукты горения имеют литой вид и чётко разделяются на 2 слоя. Введение Ti+C или TiC в состав базовой смеси заметно изменяет микроструктуру сплава, “сетчатая” структура, преобразуется в “композиционную”.

В главе 6 представлены результаты исследования закономерностей центробежной СВС-наплавки Mo-Si-B и Mo-Ni-Si-B на титановые основы, формирования состава и слоевой структуры. При этом использовали два подхода: в первом подходе готовили смеси $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{NiO}/\text{CaO}_2/\text{Al}$ и размещали на поверхности титановой основы, а во втором подходе смесь размещали двумя слоями: нижний слой из $\text{NiO}/\text{CaO}_2/\text{Al}$ размещали на поверхности титановых цилиндрических образцов диаметром 39 мм и высотой 10 мм, а сверху, вторым слоем, засыпали смесь из $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и уплотняли. При перегрузке больше 40 г и суммарной массе смеси более 80 граммов на поверхности титана формировалось покрытие из сплава толщиной от 4 до 8 мм, распределённое по поверхности титанового образца и прочно сплавленное с ним. Из анализа распределения элементов по высоте покрытия следует, что содержание Mo, Ti и Al, а также Ni для двухслойной наплавки, постоянно в пределах покрытия. Титановая основа подплавляется и является единственным источником титана в покрытии, для однослойной наплавки содержание титана в покрытии составляет 3-4%, а для двухслойной наплавки 18-19%. В покрытие содержатся также $\text{Si} \approx 1,5-2,0\%$ и $\text{B} \approx 0,5-0,7\%$. При наплавлении однослойной смесью формируется трёхфазная структура, включающая $\text{Mo}_{30}\text{Al}_{7,7}\text{Si}_{2,3}$, твёрдый раствор Mo и Mo_5SiB_2 , а при наплавлении двухслойной смесью в состав покрытия входят 4 фазы: твёрдый раствор Mo, Ni_2AlTi , NiTi и NiTi_2 . Разработаны новая экспериментальная методики определения прочности соединения наплавленного слоя основе Mo-Si-B с титановой основой и изготовлена экспериментальная оснастка. Эксперименты на отрыв наплавленного слоя от титановой основы показали, что предел прочности составляет 100 МПа.

В главе 7 исследовано влияние масштабного фактора (массы исходной смеси) на получение сплавов Mo-Si-B и Mo-Nb-Si-B. Для синтеза крупных слитков весом до 1,5 кг использовали периклазовые и стальные (с набивной футеровкой из корунда) формы, позволяющие сжигать до 3 кг смеси. Для синтеза использовали смеси с оптимальным составом, определённые в главах 3 и 4. В экспериментах было показано, что увеличение массы смесей до 2,5 кг приводит к существенному увеличению полноты выхода целевого продукта в слиток (на 20-30%). Химический, фазовый состав и микроструктура однородны по объёму крупных слитков и идентичны слиткам массой 20-40 г.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне, обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов подтверждается большим объемом полученных экспериментальных данных, применением современного аналитического оборудования для исследования параметров процесса синтеза, микроструктурного анализа, сопоставлением результатов с существующими литературными данными.

Основные результаты диссертационной работы в достаточной степени апробированы, неоднократно докладывались и обсуждались на 8 международных конференциях. По результатам диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, получен один патент РФ на изобретение.

Научная новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации

Научная новизна результатов заключается в проведенном впервые теоретическом и экспериментальном исследовании закономерностей получения литых жаропрочных сплавов на основе Mo-Si-B из порошков ресурсосберегающим методом центробежной СВС-металлургии. Для проведения исследований использовали порошковые смеси, включающие высокоэзотермический термитный и низкоэзотермический элементный составы. Из термодинамических расчётов с применением компьютерной программы «Термо» найдены расчётные адиабатические температуры горения порошковых смесей, области нахождения конденсированных продуктов (целевого сплава Mo-Si-B и шлака Al_2O_3) в жидком состоянии, показано образование также до 10 % мас. газов и паров металлов и субоксидов. В экспериментах в связи с высоким уровнем газообразования, сопровождаемым интенсивным разбросом смеси, с целью подавления разброса и обеспечения фазоразделения целевого сплава и шлака, применены центробежные установки с воздействием перегрузкой. Установлены оптимальные параметры процесса жидкофазного СВС (доля низкоэзотермического состава в порошковой смеси и величина перегрузки) для формирования продуктов горения, обеспечивающих получение литых сплавов основе Mo-Si-B различного химического и фазового состава и микроструктуры. Показано, что при использовании смеси

базового термитного состава $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ и элементного состава $\text{Mo}/\text{Si}/\text{B}$ синтезированный сплав Mo-Si-B , содержит 3 фазы: Mo , Mo_3Si , Mo_5SiB_2 . Введение в состав базовой термитной смеси $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ добавок $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ и Al_2O_3 позволяет получать литые сплавы Mo-Nb-Si-B , а введение добавок TiC или Ti+C позволяет получать литые сплавы Mo-Si-B-Ti-C . Получены слоистые материалы методом центробежной СВС-наплавки сплавов Mo-Si-B/Ti и Mo-Ni-Si-B/Ti , изучены состав и структура наплавленного слоя (покрытия) и переходной зоны. Разработаны две новых экспериментальных методики: 1 – методика видеосъёмки процесса горения в центробежной установке; 2 – методика определения прочности наплавки сплавов на основе Mo-Si-B на титановые образцы.

Практическая значимость работы

Впервые методом центробежной СВС-металлургии из порошков получены литые сплавы Mo-Si-B , Mo-Nb-Si-B , с содержанием Si до 3%, B до 1%, Nb до 3,4 % вес., а также сплавы Mo-Si-B-Ti-C и Mo-Ni-Ti-C с содержанием Ti до 5% и C до 2 % вес., и осуществлена наплавка Mo-Si-B на титановые основы. При изучении влияния масштабного фактора, показано, что увеличение массы смесей $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 2,5 кг приводит к существенному увеличению полноты выхода целевого продукта в слиток (на 20-30%), при этом состав и структура литых сплавов практически не изменяется. Полученные сплавы (Mo-Si-B , Mo-Nb-Si-B и Mo-Si-B-Ti-C) и метод их получения (центробежная СВС-металлургия) имеют перспективу промышленного освоения в авиационном двигателестроении для изготовления лопаток газотурбинных двигателей с высокой рабочей температурой.

Замечания по диссертационной работе

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований, по диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. На стр. 10 диссертации обсуждается предложенная А.Г. Мержановым классификация технологических направлений СВС и первым называется СВС-технология порошков и заготовок. Но это не точно, заготовки здесь добавлены зря, так как по Мержанову первый технологический тип ТТ-1: СВС-технология порошков (смотрите книгу А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов.

Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учебное пособие. М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.)

2. На стр. 17-19 обсуждается центробежная СВС-пропитка и называется режим фильтрационной пропитки (медленная фильтрация). Здесь более правильно использовать слово «инфильтрация» вместо слова «фильтрация».
3. На стр. 26 обсуждаются жаропрочные интерметаллидные сплавы Ti-Ni и Ni-Al, их перспективность для применения в ГТД и ГТУ, но не отмечается их главный недостаток – высокая хрупкость.
4. На стр. 46 вводится в рассмотрение «соотношение масс (α) высокоэкзотермического ($\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$) и низкоэкзотермического составов ($\text{Mo}/\text{Si}/\text{B}$)», которое ниже называется также «разбавлением (α)», но не дается формула для нахождения величины (α), что делает понимание этой величины неоднозначным. Например, соотношение масс – это отношение массы высокоэкзотермического состава к массе низкоэкзотермического состава? Вероятно, (α) - это все-таки отношение массы низкоэкзотермического состава к сумме масс высокоэкзотермического и низкоэкзотермического составов. Надо было привести формулу для расчета (α).
5. Также на стр. 46 не приводятся формулы для расчета величин разброса продуктов горения (η_1) и выхода целевых элементов в слиток (η_2).
6. Практически везде вместо % мас. используется устаревшее обозначение % вес.
7. На стр. 48 написано: «Влияние соотношения составов №1 и № 2 (α), перегрузки (a/g) на химический и фазовый составы литых сплавов, представлено на рисунках 3.6 и 3.7.», но на рисунках 3.6 и 3.7 представлено влияние (α) и (a/g) только на химический состав сплава.
8. На стр. 51 указанные на рисунке 3.10 фазы не полностью соответствуют фазам в тексте под рисунком. Так же и на стр. 66 с рисунком 4.13.
9. На стр. 52 написано: «Методом СЭМ была получена и изучена локализация Mo, Si и примесного Al в сплаве и уточнён элементный состав структурных элементов, рисунок 3.11 и таблица 3.4.». На самом деле, локальный элементный состав был определен не методом СЭМ, а с использованием приставки рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT (Oxford Instruments) к сканирующему электронному микроскопу, что надо было также указать и в главе 2.

10. На стр. 78 при исследовании получения сплавов Mo-Si-B-Ti-C с использованием элементной смеси (Ti+C) приводятся результаты термодинамических расчетов только для содержания $0 < \alpha(\text{Ti+C}) < 5$ (% вес.), но эксперимент проводится для содержания до 11% и показывает предел фазоразделения слитка при 5%, а предел горения 8%. Нет объяснения этому пределу горения. Ведь (Ti+C) – сильноэкзотермическая смесь, почему ее добавление более 8% к базовой термитной смеси делает горение невозможным? Аналогичный вопрос возникает и на стр. 83 для получения сплавов Mo-Ni-Ti-C при добавлении (Ti+C) к термитной базовой смеси MoO₃/NiO/Al/C. Термодинамический расчет дает адиабатическую температуру выше 2400К для любого содержания (Ti+C) от 1 до 100%, но в эксперименте при $\alpha=30\%$ достигается предел горения.

11. В 6-й главе при исследовании закономерностей центробежной СВС-наплавки Mo-Si-B и Mo-Ni-Si-B на титановые основы не дается объяснения необходимости использования наряду с базовой термитной смесью MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ второй термитной смеси NiO/CaO₂/Al.

12. В подразделе 6.5 «Определение прочности соединения сплава Mo-Ni-Si-B с титановой основой» прочность отрыва определена только для одного состава смеси и не указано, для какой перегрузки. Было бы интересно посмотреть влияние состава сжигаемой смеси и перегрузки на прочность соединения СВС-наплавки с титановой основой.

Заключение

Однако в большинстве своем указанные замечания носят редакционный характер и не могут снизить заметно ценность и значимость диссертационной работы Вдовина Ю.С. Она является законченным исследованием, выполненном на высоком научном уровне, содержит новые важные теоретические и экспериментальные данные, выводы по результатам работы обоснованы, содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Вдовина Ю.С. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по разработке метода центробежной СВС-металлургии для получения жаропрочных литых сплавов на основе Mo-Si-B,

имеющей важное значение для развития химической физики, в том числе физики горения и взрыва, по направлению применения процессов горения для получения материалов. По объёму полученных результатов и научной значимости диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Вдовин Юрий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,
зав. кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», доктор физико-математических наук (01.04.17 – Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва), профессор

Амосов
Александр Петрович

Тел. (846) 242-28-89. E-mail: egundor@yandex.ru.
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус.

18 января 2023 г.

Подпись А.П. Амосова удостоверяю
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»
доктор технических наук



Ю.А. Малиновская