



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
(ННТУ «МИСиС»)

Ленинский проспект, 4, стр.1, Москва, 119049
Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05
<http://www.misis.ru>

E-mail: kancela@misis.ru

ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749

ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям,
доктор технических наук, профессор

М.Р. Филонов

2023 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Вдовина Юрия Сергеевича

по теме: «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»

Диссертационная работа Вдовина Ю. С. посвящена разработке научных основ получения литых сплавов на основе Mo-Si-B с легирующими и модифицирующими добавками из высокоэзотермических смесей термитного типа методами центробежной СВС-металлургии.

Актуальность работы заключается в том, что сплавы на основе Mo-Si-B имеют перспективу использования в газотурбинных двигателях нового поколения в качестве жаропрочных материалов, а также для использования в технологиях инженерии поверхности при напылении высокотемпературных покрытий. В диссертационной работе для синтеза литых сплавов были использованы высокоэзотермические смеси порошков MoO_3 с Al, Si, B и другими добавками, а синтез проводится в центробежных установках под воздействием перегрузки. Превращения исходной смеси в конечные продукты представляло собой сочетание окислительно-восстановительных реакций (алюминотермии). Температура горения таких смесей превышала температуру плавления конечных продуктов, что позволило получать боридно-силицидные композиции литом состоянии. В работе показано, что вариация состава смесей и воздействие перегрузкой позволяет управлять процессами горения, формированием состава и структурой литых сплавов на основе Mo-Si-B.

Цель и задачи работы

Цель работы состояла в создании научных основ получения литых сплавов в системе Mo-Si-B с легирующими и модифицирующими добавками из высокоэзотермических смесей термитного типа с помощью центробежной СВС-металлургии.

В соответствии с поставленной целью были решены следующие задачи:

- исследовано влияние перегрузки и состава смесей на пределы и скорость горения смесей, потерю массы исходных смесей при горении, пределы и полноту сепарации целевого продукта и шлака;

- исследовано влияние перегрузки и состава смесей на химический состав литых сплавов, формирование фазового состава, макро- и микроструктуры литых сплавов;

- определены оптимальные режимы синтеза литых сплавов Mo-Si-B, легированных Nb, Ti, C, Al, из смесей $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ с добавками Nb_2O_5 , Ti и C под воздействием перегрузки;

- осуществлена центробежная СВС-наплавка сплава Mo-Si-B на титановые подложки и определены оптимальные режимы наплавки;

- установлено влияние масштабного фактора на закономерности синтеза, составы и структуру литых сплавов при увеличении массы смеси.

Диссертационная работа Вдовина Ю. С. состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы из 155 наименований. Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста и содержит 100 рисунков, 33 таблицы и приложение. Список использованной литературы содержит 155 наименований.

Во введении представлена общая характеристика работы, в том числе научная и практическая значимость полученных результатов, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе обобщены литературные данные о создании и развитии направления СВС тугоплавких неорганических материалов, одним из успешных направлений которых является СВС-металлургия. Показаны примеры использования центробежной СВС-металлургии для получения литых композиционных материалов, близких по составу к промышленным сплавам. Большое внимание в литературном обзоре уделено получению сплавов на основе Mo-Si-B, перспективных для газотурбинных двигателей с повышенной рабочей температурой более чем на 150 градусов по сравнению с никелевыми суперсплавами. Отмечено, что существующие методы позволяют изготавливать компактные материалы на основе Mo-Si-B для исследования жаропрочности и жаростойкости, но производительность их не велика.

Обоснован выбор технологии центробежной СВС-металлургии, которая позволяет получать крупные слитки сплавов на основе Mo-Si-B, обладает высокой производительностью и использует доступную сырьевую базу.

Во второй главе приведены характеристики используемых в работе реагентов и представлено оборудование для подготовки исходных смесей. Описаны центробежные установки и оснастка для проведения экспериментов и наработки опытных партий литых сплавов. Изложены методики проведения экспериментов и расчета экспериментальных

характеристик. Представлены оригинальные методики измерения скорости горения и изготовления образцов для измерения прочности соединения наплавленных методом СВС сплавов с основой. Представлен перечень основного аналитического оборудования, который включает в себя сканирующей электронной микроскоп (Carl Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55) и рентгеновскую установку (ДРОН-3М), приборы для определения содержания углерода и бора методами аналитической химии, а также испытательную универсальную установку INSTRON 1195.

В третьей главе приведены результаты исследований центробежной СВС-металлургии литого сплава Mo-Si-B. Использовали смеси, включающие высокоэкзотермический (MoO₃/Al/Si/B) и низкоэкзотермический (Mo/Si/B) составы. В экспериментах, проведённых при атмосферном давлении установлено, что горение смеси на основе MoO₃/Al/Si/B сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения, причиной которого является выделение газа из продуктов горения. Потеря массы достигает 50-90% вес. Введение в смесь слабоэкзотермического элементного состава (Mo/Si/B), а также проведение горения под воздействием перегрузки ($a \geq 40g$), позволило автору подавить разброс и получить литой продукт горения с массой и химическим составом, близкими к расчётным значениям.

Показано, что с ростом доли α элементного состава (Mo/Si/B) скорость горения смесей и относительная потеря массы уменьшаются, а при $\alpha=80\%$ достигается предел горения. Полнота выхода целевых элементов в слиток проходит через максимум и составляет 0 при $\alpha=70\%$. С ростом перегрузки скорость горения возрастает с насыщением, относительная потеря массы уменьшается, и выход в слиток возрастает. Определена оптимальная область параметров: $\alpha=10-40\%$ и $a \geq 40g$ для получения сплавов Mo-Si-B.

С увеличением α (Mo/Si/B) от 0 до 40% содержание Mo в сплаве Mo-Si-B возрастает, а содержание Si и примесей Al и O уменьшаются. С ростом перегрузки (a/g) от 1 до 400 химический состав литого сплава Mo-Si-B изменяется незначительно. Содержание Mo в сплаве составляет ~91-92% вес., кремния ~3% вес., Al ~2% вес. и O ~2% вес., а содержание бора составляет 0,8-1,0% вес.

По данным рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) установлено, что литой сплав содержит 3 фазы – Mo_p, Mo₅SiB₂ и Mo₃Si. Из сопоставления пиков с максимальной интенсивностью на рентгенограммах и картой распределения элементов в структурных элементах следует, что основу сплава составляет фаза твёрдого раствора молибдена, по границам которой распределены фазы Mo₅SiB₂ и Mo₃Si.

Предложена качественная модель горения и образования Mo-Si-B из смеси MoO₃/Al/Si/B+ α (Mo/Si/B) в волне горения, включающая плавление MoO₃ и последующее кипение (без разложения) при T= 1480 К, фильтрацию паров MoO₃ по исходной смеси в зону химического превращения, воспламенение и последующее горение Al в парах MoO₃,

тепло- и массообмен высокотемпературных продуктов горения с “холодными” компонентами смеси, которые после разогрева вступают в химические взаимодействия с образованием конечных продуктов горения, сплава Mo-Si-B и шлака Al_2O_3 .

В четвертой главе представлены результаты исследований по введению Nb в состав Mo-Si-B. В работе использовали две комбинации составов: 1) $MoO_3/Al/Si/B/Nb_2O_5 + \alpha(Mo/Nb/Si/B)$ и 2) $MoO_3/Al/Si/B/Nb_2O_5 + \alpha(Al_2O_3)$. По результатам экспериментов определены оптимальные области (α) и (a/g) для получения литых сплавов Mo-Si-B-Nb.

Для 1-го состава в оптимальной области (α) от 10 до 40 % в состав литого сплава переходит 1,9-2,5 % Nb, 90-92% Mo, 2,5-3% Si, 0,9-1% B (% вес.). В сплаве отмечены примеси Al (1-3% вес.) и O (1,5-2,5% вес.). По данным РФА установлено, что введение Nb не изменяет фазовый состав сплава. Из анализа карт распределения элементов в сплаве и состава структурных составляющих следует, что Nb не образует самостоятельных фаз, а растворяется в фазах Mo_p , Mo_3Si и Mo_5SiB_2 .

Для 2-го состава в оптимальной области (α) от $\alpha=10\div 25\%$ в состав литого сплава переходит 85-90% Mo, 2-2,5% Nb, 3-3,5% Si, 1 B %.

В пятой главе представлены результаты исследований по введению добавок Ti и C в смеси $MoO_3/Al/Si/B$ и $MoO_3/NiO/Al/C$. Для смеси $MoO_3/Al/Si/B+\alpha(Ti+C)$ в оптимальной области в состав литого сплава переходит до 4,5% Ti и 2% C, а также 88-95% Mo, 2,5-3% Si, ~1% B и 1-4% примесного Al. Введение Ti и C в состав сплава существенно изменяет его микроструктуру, фазовый состав и состав структурных элементов. Исходный сплав, полученный из смеси без Ti и C, имеет гранулярную структуру и содержит 3 фазы: Mo, Mo_3Si , Mo_5SiB_2 . В случае 5% (Ti+C) формируются дендриты с различной ориентацией и 2 фазы с образованием карбидов - $(Mo,Ti,Si,Al)_2C$, $(Mo,Ti,Al)C$, а также фазы Mo_p , Mo_5SiB_2 . Установлено, что в оптимальных интервалах способ введения добавки (TiC или Ti+C) слабо влияет на химический состав сплавов. Независимо от вида добавки в сплаве формируется только 1 фаза с участием Ti, это фаза $MoTiC_2$, а также фазы $(Mo)_p$ и NiAl. Из анализа карт распределения элементов и результатов рентгенофазового анализа следует, что Mo, Ti и C локализованы в виде мелких карбидных зерен $(Mo,Ti)C$, распределённых в матрице из NiAl. Кроме того, в сплаве образуются более крупные зёрна твердого раствора углерода в молибдене.

В шестой главе представлены результаты исследований по наплавке сплавов Mo-Si-B и Mo-Ni-Si-B на титановые основы методом центробежной СВС-металлургии. Для реализации центробежной СВС-наплавки Mo-Si-B на титановые основы были разработаны однослойная и двухслойная методики. В 1-ом варианте слой смеси $MoO_3/Al/Si/B/Al_2O_3$ размещали на поверхности титановой пластины, а во 2-ом варианте между слоем $MoO_3/Al/Si/B/Al_2O_3$ и основой размещали промежуточный слой из смеси NiO/CaO₂/Al. Показано, что для получения слоевых композиционных материалов

необходимо, чтобы исходные смеси термитного типа были способны к горению и температура их горения была бы выше температуры плавления керамического и шлакового продуктов, а также металлической основы. В отличие от СВС-наплавки на стальную основу при наплавке на титан химические реакции протекают не только в объеме смеси, но и между продуктами горения и материалом основы (титаном).

Было установлено, что в наплавленном образце формируются 3 зоны: 1-собственно покрытие, 2-переходная зона и 3-слой титановая основа, толщина которой уменьшилась при наплавке. В зоне 1, элементы входящие в состав покрытия Mo, Si, B, Ti и Ni, равномерно распределены по высоте. В зоне 2 концентрации Mo, Si, B, Ti и Ni уменьшаются до 0, а концентрация Ti возрастает до 100 %. С изменением соотношения масс слоёв (M_1 и M_2) изменяется не только химический состав покрытия, но и его толщина, от 4 мм для $M_1=100$ г, $M_2=0$ до 7 мм для $M_1=0$, $M_2=100$ г. При этом содержание Ti в покрытии возрастает от 2 до 45 % вес. Размер переходной зоны слабо изменяется и составляет ~1 мм. Источником титана в покрытии является титановая основа.

Увеличение перегрузки приводит к заметному изменению геометрии и толщины наплавленного слоя, а также его химического состава. С ростом перегрузки от 40г до 100г зона 1 наплавленного слоя возрастает от 4 мм до 6 мм, а содержание титана - от 20% до 30%. Следует отметить, что в зоне 1 литого покрытия концентрации Mo, Ni, Ti, Si и примесного Al постоянны. Величина перегрузки не влияет на толщину переходной зоны, которая составляет ~1 мм.

Разработана методика определения прочности сцепления наплавленного слоя на основе Mo-Si-B с титановой основой и изготовлена экспериментальная оснастка. Методом центробежной СВС-металлургии изготовлены образцы для испытаний. Эксперименты на отрыв наплавленного слоя от титановой основы проведены на универсальной испытательной машине INSTRON 1195. Предел прочности составил 100 МПа.

В седьмой главе представлены результаты исследований по получению методом центробежной СВС-металлургии крупных слитков Mo-Si-B и Mo-Nb-Si-B. Для синтеза крупных слитков весом до 1,5 кг использованы периклазовые и стальные (с набивной футеровкой из корунда) формы, позволяющие сжигать до 3 кг смеси. Исследования проводились в опытно-технологической центробежной установке, предназначенной для сжигания больших масс шихты.

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, химический, фазовый состав и микроструктура однородны по объёму крупных слитков.

Практическая значимость выполненных исследований подтверждена апробацией методики и установки для измерения прочности соединения наплавленного слоя Mo-Si-B с титановой основой, а также разработкой способа изготовления жаропрочных сплавов на основе молибдена (патент РФ № 2776265 от 20.04.2021) при использовании центробежной СВС-металлургии в литейных периклазовых тиглях и стальных формах с набивной футеровкой из корунда для получения крупных слитков (до 1,5 кг) составов Mo-Si-B и Mo-Nb-Si-B. 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 привело к существенному увеличению выхода целевого продукта в слиток без изменения состава и структуры литых сплавов. Сплавы в системах Mo-Si-B, Mo-Nb-Si-B, Mo-Si-B-Ti-C и способ их получения имеют перспективу промышленного освоения в интересах авиационного двигателестроения для производства лопаток газотурбинных двигателей с повышенными тактико-техническими характеристиками.

По теме диссертационной работы опубликовано 17 печатных работ, в том числе 7 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, базы данных РИНЦ, Web of Science, Scopus, 10 тезисов в сборниках трудов международных и российских конференций, получен 1 патент РФ.

Автореферат отражает основное содержание диссертации. Работа хорошо оформлена, но встречаются отдельные грамматические и стилистические ошибки и опечатки.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Не представлены данные о возможной замене дефицитного и дорогостоящего порошка бора на его оксид B_2O_3 . Подобная замена позволит заметно снизить себестоимость продукции.

2. В главе 3 на рисунке 3.2 приведена экстремальная зависимость выхода литого сплава Mo-Si-B (η_2) от степени разбавления (α). Однако не дано объяснение установленного максимума на кривой.

3. В главе 5 не представлен механизм фазо- и структурообразования литого сплава состава Mo-Si-B-Ti-C при введении в исходную смесь Ti и C.

4. В главе 6 показано, что при СВС-наплавке под влиянием перегрузки формируется вогнутая форма переходной зоны. Следовало бы дать объяснение этого результата.

Однако указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Вдовина Ю.С., а полученные им результаты соответствуют поставленным целям.

Заключение

Диссертационная работа Вдовина Ю.С. представляет собой законченное научное исследование, содержащее решение актуальной научно-практической задачи в области

химической физики – материалобразующие процессы горения, направленные на получения сплавов и композиционных материалов, перспективных для решения задач авиационного двигателестроения.

Диссертационная работа «Центробежная СВС-металлургия сплавов на основе Mo-Si-B» по объёму и оригинальности результатов, научной и практической значимости, выводов, целям и задачам соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года, а её автор, Вдовин Юрий Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя и рассмотрен на заседании кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (протокол № 7 от «12» 01 2023 г.).

Заведующий кафедрой ПМиФП,
доктор технических наук, профессор

Е.А. Левашов

Старший преподаватель,
учебный секретарь кафедры ПМиФП,
научный сотрудник,
кандидат технических наук

М.Я. Бычкова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, стр.1

Тел.: 7(495) 638-45-00, Факс: 7 (499) 236-52-98, E-mail: bychkova@shs.misis.ru



Подпись
Заведующий кафедрой ПМиФП
зам. начальника
отдела кадров МИСиС

Левашова Е.А.; Бычкова М.Я.

Кузнецова А.Е.

«12» 01 2023 г.