

О Т З Ы В

официального оппонента

на диссертационную работу 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 диссертационной работы.

В настоящее время сплавы на основе молибдена с добавками Si и В рассматривают в качестве перспективных материалов для различных прикладных задач, в частности, относящихся к проблемам создания газотурбинных двигателей (ГТД) нового поколения, рабочий режим которых предусматривает высокие температурные диапазоны и давление. Последние достижения крупнейших научных центров России и за рубежом показывают огромную перспективу в создании жаропрочных композитных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Следует отметить крупные международные проекты типа “ULTMAT” с участием практически всех стран, обладающих новейшими достижениями в технологиях получения сплавов, содержащих Mo-Si-B-Nb-Ti и С. Наиболее перспективным методом создания подобных сплавов является использование «химической печи». Комплексные подходы сплавления по такой методике, включающие в себя термическую гомогенизацию состава, изостатическое холодное прессование, спекание в атмосфере горячего изостатического прессования, дуговое плавление в атмосфере аргона и другие.

В представленной диссертационной работе впервые поставлена задача, направленная на получении литых сплавов на основе Mo-Si-B 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.

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 краткая характеристика работы, включающая в себя научную и практическую значимость полученных результатов. В этом параграфе также представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представленной к защите диссертации подробно изложены последние достижения научных центров России, США, Японии, Германии, Франции и Австрии по созданию жаропрочных сплавов, содержащих Mo, Si, B, Ti, Nb и C. Показано, что большинство полученных образцов содержат нежелательные вторичные фазы, излишнюю пористость и невысокую стойкость к окислению. Диссертантом обобщены литературные данные о создании и развитии “Самораспространяющегося высокотемпературного синтеза” (СВС) тугоплавких неорганических материалов. Представлены примеры успешного использования методики центробежной СВС-металлургии. Особое внимание в литературном обзоре уделено получению сплавов на основе Mo-Si-B, как в России, так и за рубежом. Показана важность получения новых сплавов по сравнению с традиционными никелевыми, поскольку достигается увеличение рабочей температуры лопаток ГТД на 150 градусов выше. Проведено обоснование

использования метода СВС-металлургии для получения крупных сплавов на основе Mo-Si-B.

Вторая глава посвящена важнейшим характеристикам реагентов, используемых в работе. Детально дано описание оборудования для подготовки исходных смесей. Отдельная часть главы относится к подробному описанию методик измерения скорости горения в центробежной установке и изготовления образцов для измерения прочности соединения наплавленных методом СВС сплавов с основой. Представлен перечень основного аналитического оборудования, с помощью которого проводились исследования полученных образцов.

В третьей главе приведены полученные в представленной работе результаты по исследованию закономерностей центробежной СВС-металлургии получения литого сплава Mo-Si-B с использованием высоко экзотермического (MoO₃/Al/Si/B) и низко экзотермического (Mo/Si/B) составов. Установлено, что при атмосферном давлении горение смеси на основе MoO₃/Al/Si/B сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения, причиной которого является активное выделение газовой фазы. Установлено, чтобы скомпенсировать потерю массы необходимо ввести слабо экзотермический Mo/Si/B и увеличить воздействие перегрузки. По результатам экспериментов определена и представлена оптимальная область параметров изучаемого процесса для получения сплавов Mo-Si-B. Проведение рентгенофазового анализа позволило установить распределение элементов, составляющих структуру полученного сплава, и построить соответствующую карту.

Сопоставление расчётов с экспериментальными данными позволило построить качественную модель горения смеси MoO₃/Al/Si/B+α(Mo/Si/B) с образованием Mo-Si-B с учётом плавления, кипения и фильтрации MoO₃ для последующего горения Al в его парах.

В четвертой главе представлены результаты исследований влияния введения Nb в состав сплава Mo-Si-B посредством использования шихты двух

видов $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}/\text{Nb}_2\text{O}_5 + \alpha(\text{Mo}/\text{Nb}/\text{Si}/\text{B})$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}/\text{Nb}_2\text{O}_5 + \alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)$. Установлен оптимальный состав при варьировании доли Al_2O_3 и присутствия Nb в трёх образующихся фазах в составе сплава Mo-Nb-Si-B. При этом обнаружено, что введение Nb в состав сплава Mo-Nb-Si-B не изменяет фазовый состав сплава.

В пятой главе проведено исследование введения добавок Ti и C в смеси $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ и $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}$ для формирования состава и структуры литых сплавов Mo-Si-B-Ti-C и Mo-Ni-Ti-C. При этом обнаружено, что введение Ti и C в состав сплава существенно изменяет его микроструктуру, фазовый состав и состав структурных элементов. Результаты рентгенофазового анализа показали, что введение Ti и C приводит к локализации Mo, Ti и C в мелких зёрнах с фазовым составом MoTiC_2 , распределённых в матрице из NiAl. Установлено, что в сплаве формируются более крупные зёрна из раствора C в Mo.

В шестой главе исследовался процесс наплавки сплавов Mo-Si-B и Mo-Ni-Si-B на титановые основы. Представлено описание разработанных однослойной и двухслойных методик. Показано, чтобы добиться получения слоёвых композиционных материалов необходимо создать условия, при которых температура горения исходных смесей термитного типа должна быть выше температуры плавления керамического и шлакового продуктов. Разработана новая экспериментальная методика и представлена соответствующая оснастка для определения прочности соединения наплавленного слоя Mo-Si-B с титановой основой. Эксперименты на отрыв наплавленного слоя от титановой основы в изготовленных образцах показали, что предел прочности составляет 100 МПа.

В седьмой главе приведены исследования влияния масштабного фактора, а, именно, массы исходной смеси, на получение крупных слитков сплавов Mo-Si-B и Mo-Nb-Si-B. Установлено, что увеличение массы шихты значительно увеличивает полноту выхода основного продукта. Отмечено, что состав и структура целевого продукта практически не изменяется, при этом

химический, фазовый состав и микроструктура однородны по всему объему полученных крупных слитков.

Достоверность и обоснованность диссертационной работы обеспечивались комплексом теоретических исследований и соответствующего численного моделирования, которые базируются на общих принципах фундаментальной науки и научных основах прогрессивной техники и технологии. Экспериментальные исследования проводились с использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований. Полученные результаты сопоставлены с данными других исследователей.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: II Международная конференция «Физика конденсированных состояний», посвящённая 90-летию со дня рождения академика Ю.А. Осипьяна (1931-2008), Россия, Черноголовка, 2021 г.; 4-ая международная конференция Современные технологии и методы неорганических материалов, Институт металлургии и материаловедения Фердинанда Тавадзе, Грузия, Тбилиси, 2021; XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, Россия, Москва, 2020 г.; XXVII Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020», Россия, Москва, 2020 г.; XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Россия, Москва, 2019 г.; XIV International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (EPNM-2018), Россия, Санкт-Петербург, 2018 г.; Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов» (SCPM-2018), Россия, Черноголовка, 2018 г.; Ежегодная научная конференция ИСМАН, Россия, Черноголовка, 2018, 2019 г.

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

Научная новизна:

1. Впервые изучены закономерности центробежной СВС-металлургии сплавов на основе Mo-Si-B из смесей термитного типа, установлены пределы горения смесей и оптимальные области получения литых сплавов, показано влияние состава исходных смесей и величины перегрузки на состав и структуру литых сплавов. Разработана новая и перспективная методика видеосъёмки процесса горения смесей термитного типа, протекающего в центробежной установке при установившемся вращении под воздействием задаваемой перегрузки.

2. Установлено, что горение смесей $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ и $\text{MoO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ в атмосферных условиях сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения, причиной которого является выделение газа из продуктов горения. Потеря массы достигает 50-90% вес. Введение в смесь $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ и $\text{MoO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ элементных составов Mo/Si/B и Mo/Si/B/Nb, а также проведение горения под воздействием перегрузки позволяет подавить разброс и получить литые сплавы с массой и химическим составом, близкими к расчётным значениям. Аналогичные результаты были получены при исследовании горения смесей $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}/\text{Ti}/\text{C}$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}/\text{TiC}$.

3. По результатам экспериментов определены оптимальные по выходу целевого продукта в слиток области с параметрами: $\alpha=10-40\%$ и $a \geq 40\text{g}$ сплавов Mo-Si-B и Mo-Nb-Si-B. Литые сплавы имеют близкие к расчётным значениям химический состав. По данным рентгенофазового анализа Mo-Si-B, содержит 3 фазы: (Mo)_p, Mo_3Si , Mo_5SiB_2 . При введении в состав сплава ниобия, новых фаз не образуется поскольку Nb растворяется в фазах (Mo)_p, Mo_5SiB_2 и Mo_3Si .

4. Для смесей $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}+\alpha(\text{Ti}+\text{C})$ и $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Al}/\text{C}+\alpha(\text{TiC})$ оптимальные для выхода в слиток интервалы совпадают $a=5-20\%$ вес., $a \geq 100\text{g}$. Установлено, что в оптимальных интервалах вид добавки, TiC или Ti+C, слабо влияет на химический состав сплавов. При $\alpha = 10\%$ вес., в состав литого сплава переходит 9-13 % Ti и 2,3-24% C, 33-36% Mo, 28-29% Ni, 9,5-10% Al. Независимо от вида добавки в сплаве формируется фаза с участием Ti - фаза

MoTiC₂, а также фазы (Mo)_p и NiAl. Из анализа карт распределения элементов и результатов рентгенофазового анализа следует, что Mo, Ti и C локализованы в мелких зёрнах с фазовым составом MoTiC₂, распределённых в матрице из NiAl. Также, в сплаве формируются более крупные зёрна из раствора C в Mo.

5. Реализована центробежная СВС-наплавка сплава Mo-Si-B на титановые основы. 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%. Увеличение перегрузки, приводит к заметному изменению геометрии и толщины наплавленного слоя, а также его химического состава. Так с ростом перегрузки от 40g до 100g зона 1 наплавленного слоя возрастает от 4 мм до 6 мм, а содержание титана в нём возрастает от 20% до 30%.

6. Разработана новая экспериментальная методика определения прочности соединения наплавленного слоя 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.

Практическая значимость:

1. Апробирована методика и установка для измерения прочности соединения наплавленного слоя Mo-Si-B с титановой основой.

2. Разработан способ 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 MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ и MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B/Al₂O₃ до 2,5 кг приводит к

существенному увеличению выхода целевого продукта в слиток без изменения состава и структуры литых сплавов.

3. 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.

Замечания по диссертационной работе.

1. Не везде указаны ссылки, например, на программу «Термо».
2. Стр. 27 второй абзац сверху – из решения какой системы уравнений получено выражение 1.11. Не раскрыт смысл ряда обозначений (уравнение 1.11). Что такое A и B?
3. В уравнении 1.7 и 1.8 даны обозначения, но не представлено описание символов с индексами (Q_2).
4. К уравнению 1.10 обозначение (u) является линейной скоростью чего?
5. На стр. 54 упоминается анализ результатов моделирования. Однако, описания принципов этого моделирования не приводится.
6. Некорректная запись (табл. 4.2) – верхняя левая ячейка, относящаяся к Mo и №1.
7. Стр. 71 второй абзац «Причиной появления Al_2O_3 в сплаве является введение корунда в состав смеси» является повторением фразы на предыдущей стр. «По-видимому, причиной появления Al_2O_3 в сплаве является введение корунда в исходный состав смеси».
8. Из содержания диссертации остается непонятным как контролировалась равномерность распределения реагентов при смешении.
9. Не приведена методика определения плотности полученных образцов.
10. Оценка равномерности распределения фаз в полученных сплавах проведена качественно. Что можно сказать о количественном распределении равномерности фаз в свете существующих методик?

11. При наплавке ничего не говорится об остаточных термических напряжениях, которые формируются из-за различия коэффициентов термического расширения материалов покрытия и подложки. Тем не менее, остаточные термические напряжения могут приводить к образованию трещин, что снижает работоспособность изделия.

12. В работе отсутствуют результаты по определению прочностных характеристик полученных сплавов, полученных в работе, и их сопоставление с литературными данными.

13. Было бы полезно в качественную модель наплавки добавить численные оценки толщины проплавленного слоя титановой основы и сопоставить с экспериментальными данными.

14. В автореферате диссертационной работы хотелось бы видеть более подробное описание аналитического оборудования.

Заключение

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку работы Вдовина Ю.С., а полученные в диссертации результаты соответствуют поставленной цели. Диссертационная работа Вдовина Ю.С. представляет собой законченное научное исследование, содержащее решение актуальной научно-практической задачи в области химической физики – материалообразующие 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 полученных 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.

Автор отзыва даёт согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,

Старший научный сотрудник «Лаборатории гетерогенного горения»
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. Н.Н. Семёнова РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК, кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.17 -
Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний
вещества

 Тереза Анатолий Михайлович

« 17 » января 2023 г.

Тел. 8(495)939-73-02, E-mail: tereza@chph.ras.ru
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4

Подпись и сведения заверяю

Учёный секретарь ФИЦ ХФ РАН

кандидат физико-математических наук

 Ларичев Михаил Николаевич

