

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Савушкиной Светланы Вячеславовны «Механизмы формирования и свойства коррозионностойких и теплозащитных покрытий на основе оксидов циркония, гафния и алюминия, получаемых в плазменных процессах синтеза в вакууме и электролитах», представленную на соискание степени доктора технических наук по специальности 2.6.5. «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Актуальность темы

Современное развитие механизмов и машин, работающих под воздействием высоких температур и тепловых нагрузок, требует развития новых подходов к созданию теплозащитных покрытий. К одному из таких перспективных направлений можно отнести формирование покрытий на основе оксидов циркония, гафния и алюминия. В качестве методов нанесения сложных многослойных покрытий или покрытий, допированных оксидами иттрия, интерес представляют электролитно-плазменные методы и методы плазменного напыления в вакууме. Выявление механизма формирования покрытий с учетом наноструктурирования для получения нанокомпозитных покрытий, а также покрытий с градиентным химическим составом для расширения круга применения теплозащитных покрытий является актуальным и входит в число важнейших научно-технологических приоритетов.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, выводов по работе, библиографического списка из 315 наименований и приложений. Работа изложена на 245 страницах и содержит 120 рисунков и 35 таблиц.

Автором выполнено большое экспериментальное исследование процессов, протекающих при нанесении покрытий методами плазменно-электролитной обработки или плазменного вакуумного напыления, что позволило установить основные закономерности формирования слоев оксидов циркония, гафния или алюминия. Было показано влияние режимных параметров процесса ПЭО на распределение компонентов электролита в модифицированном слое, установлена связь между составом и теплозащитными свойствами получаемых на поверхности композитных слоев. Изложение материала соответствует классической триаде «процесс – структура – свойства». Обоснован выбор исследуемых материалов, описаны экспериментальные установки. Представлены методики исследования структуры поверхностного слоя, а так же методики

рентгеноструктурного анализа, метода ядерного обратного рассеяния протонов, коррозионных и теплонагруженных испытаний.

Автореферат полностью отражает содержание работы.

Научная новизна.

В результате проведенных исследований автором вполне обосновано сформулирован и реализован комплексный подход к решению научной проблемы разработки механизмов формирования нанокompозитных слоев оксидов циркония, гафния и алюминия и получению теплозащитных покрытий на их основе.

Показано, что легирование циркониевого сплава всего 1 % ниобия приводит к увеличению скорости формирования толщины оксидного покрытия, что достигается за счет большей теплопроводности и меньшего удельного сопротивления микровключений ниобия.

Уставлены механизмы формирования покрытия при плазменно-электролитическом оксидировании циркониевого сплава в электролитах с добавками наночастиц оксида иттрия. Показано, что механизм формирования твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ основан на инкорпорировании наночастиц оксида иттрия и сопровождается стабилизацией тетрагональной и кубической высокотемпературных фаз диоксида циркония. Само инкорпорирования связано с заполнением пор формирующегося в ходе ПЭО покрытия и действием микроразрядов в этих порах. При этом избыточные частицы оксида иттрия остаются в покрытиях в виде включений.

Найдены закономерности влияния материала подложки из сплавов алюминия на формирование покрытий методом плазменно-электролитного оксидирования, заключающиеся в замедлении роста напряжения на начальном этапе процесса и более позднем формировании альфа-фазы оксида алюминия и наличия градиентной структуры покрытия, включающей металло-керамические слои.

Предложены механизмы формирования наноструктурных и нанокompозитных слоев на основе оксидов циркония и гафния сверхзвуковым соплом с разворачивающейся конической насадкой, реализующей эффект Прандтля-Майера, в котором интенсивное падение давления и температуры повышает эффективность конденсации наночастиц из паровой фазы напыляемого материала.

Установлено, что напыление смеси порошков $ZrO_2-7\%Y_2O_3 + HfO_2-9\%Y_2O_3$ методом плазменного напыления сверхзвуковой струей с разрежением способствует формированию в плазменном покрытии областей смешенного состава, обладающих

свойствами среднеэнтропийных оксидов, что повышает термическую стабильность при температуре до 1600 °С по сравнению с покрытиями $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ и $HfO_2-9\%Y_2O_3$.

Практическая значимость работы

Несомненным достоинством работы является тот факт, что основные научные результаты доведены до практического внедрения, в частности, автором разработан способ плазменного напыления в динамическом вакууме, позволяющий наносить теплозащитные покрытия из высокотемпературных оксидов на тонкостенные элементы камер сгорания ЖРД с толщиной стенки около 1 мм с целью предотвращения их перегрева в разреженной среде в следствие менее интенсивного теплообмена с окружающей средой и медленного падения температуры торможения вдоль струи, по сравнению с плазменным напылением в атмосфере. Разработан метод проведения термоциклических испытаний при повышенных температурах.

Достоверность полученных результатов.

Достоверность полученных автором результатов обеспечена корректным использованием базовых теоретических положений металловедения, современных сертифицированных методик и оборудования при проведении экспериментальных исследований, включающих методы электронной и оптической микроскопии, рентгеноструктурный анализ, обратное ядерное рассеяние протонов, электрохимические коррозионные и трибологические исследования и подтверждается положительным результатом при экспериментальной проверке и практическом использовании разработок в условиях производства.

Подтверждение опубликования основных результатов исследования.

Основные результаты диссертационного исследования достаточно полно представлены в публикациях в научных рецензируемых журналах, сборниках научных трудов и материалах конференций, в частности, выносимые на защиту результаты прошли апробацию на 41 научно-технической конференции, опубликованы в 97 печатных работах, в том числе в 18 статьях рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и 28 включены в базы данных WoS и Scopus, получено 7 патентов РФ на изобретение.

Замечания по диссертационной работе:

– на стр. 90 текста диссертации сказано, что «анализ ВАХ выявил некоторые изменения для последовательных стадий ПЭО...», но далее в тексте не указано в эти

изменения выражаются и какую роль играют в формировании покрытий в рассматриваемом электролите;

– В работе не дано достаточное обоснование использования в качестве коррозионных сред растворов 0,5 % LiOH и 10 % HCl. Возможно, что данные среды являются наиболее часто используемыми в литературе для проведения поляризационных испытания рассматриваемых материалов, но в работе на это нет никаких ссылок или указаний. Кроме того, в работе утверждается, что потенциал разомкнутой цепи стабилизируется после 5 минут выдержки покрытия в коррозионной среде, но не приводится график такой зависимости;

– В таблице 4.7 в заголовке указано, что символом «*i*» обозначает плотность тока коррозии, хотя в описании и по данным таблицы приводятся анодные токи растворения, что не совпадает с заголовком;

– Считаю, что вместо рисунка 3.17 лучше было бы две кривых: первая – зависимость коэффициента теплопроводности от номера цикла испытаний, второй – температуры поверхности от номера цикла. В представленном случае сложно понять, почему увеличение температуры поверхности приводит к снижению теплопроводности;

– В тексте диссертации все графики оформлены по-разному, а наименования единиц измерения приведены на английском языке. Большое разнообразие вариантов оформления данных затрудняет их восприятие;

– В работе приводится анализ разных вариантов нанесения покрытий методом плазменно-электролитного оксидирования и анализ влияния режима на структуру и свойства полученных покрытий. Но при этом автор не проводит сравнительного анализа полученных результатов между собой для, например, покрытий на циркониевых сплавах, поэтому из работы не до конца ясно, какие же покрытия следует применять и в каких случаях.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Заключение

В целом представленная диссертационная работа Савушкиной С.В. выполнена на высоком научно-техническом уровне, является самостоятельной законченной научно квалификационной работой, в которой получены новые, научно обоснованные технические и технологические решения и закономерности формирования теплозащитных покрытий на основе оксидов циркония, гафния и алюминия.

По научному уровню и полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Савушкина Светлана Вячеславовна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.5. «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Официальный оппонент

Доктор технических наук, доцент, профессор кафедры общей и теоретической физики ФГБОУ ВО «Костромской государственной университет»



Дьяков Илья Геннадьевич

Подпись руки _____
заверяю
Начальник канцелярии
Н.В. Кузнецова _____

Дьяков И.Г.

Н.В. Кузнецова

10.11.2022

Тел.: +7 961 007 73 72

E-mail: igdyakov@mail.ru

Адрес организации: 156005, ЦФО, Костромская область, г. Кострома, ул. Дзержинского, д. 17.