

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе ДВФУ

К.С. Голохваст

« 13 » *января* 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ) на диссертационную работу Балахонова Дениса Игоревича по теме: «Разработка технологии получения тугоплавких металлов и их карбидов из минеральных концентратов в потоке низкотемпературной плазмы», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

На отзыв представлены рукопись и автореферат диссертация «Разработка технологии получения тугоплавких металлов и их карбидов из минеральных концентратов в потоке низкотемпературной плазмы».

Актуальность работы

Современные научные и инженерные исследования предъявляют высокие требования к современным деталям машин, испытывающим статические и динамические нагрузки, работающих в агрессивных средах или температурных перепадах, в целях увеличения срока службы, снижения эксплуатационных затрат и безотказной работы.

Кроме этого, в последние годы активно ведется работа по получению новых материалов и покрытий на поверхности деталей с применением концентрированных источников нагрева (лазер, плазма, электронный луч). Это позволяет получать улучшенную структуру и свойства материалов, которые недостижимы при ранее применяемых способах.

Практически во всех отраслях промышленности применяются как в чистом виде, так и в виде соединений тугоплавкие металлы и их сплавы. Это обусловлено, прежде всего, исключительными физико-химическими свойствами тугоплавких металлов и их карбидов, которые в свою очередь обеспечивают повышенную износо- и жаростойкость, твердость, стойкость к агрессивным средам, температурным перепадам и т. д.

В настоящем исследовании выдвигается гипотеза о том, что получение функциональных материалов возможно производить при комплексном использовании минеральных концентратов с применением плазменной технологии. Основными факторами в пользу такого подхода являются: условия протекания процессов химических реакций в высокотемпературной среде плазменного потока и скорость образования новых связей в процессе

охлаждения. Однако при этом проблема заключается в том, что природа плазмохимических процессов, протекающих в реакциях разделения и синтеза при использовании многокомпонентных минеральных концентратов, до конца не изучена, что не позволяет сегодня применять подобные технологии в современном производстве.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Получена имитационная (компьютерная) модель процессов плазмохимического синтеза и математическая модель, которые позволяют исследовать и прогнозировать влияние параметров плазмы на процесс получения W, Ti и их карбидов.

2. Установлены и научно обоснованы закономерности изменения состава, структуры, свойств и концентрации полученных тугоплавких металлов W, Ti и их карбидов в процессе плазменного синтеза при высокоэнергетическом воздействии на минеральные концентраты потока плазмы с показателем $g > 10^4 \dots 10^5$ Вт/см² и при температурах 3380...7650 К.

3. Выявлены и научно обоснованы закономерности формирования структуры и свойств вольфрама и его карбидов, полученных при высокоэнергетическом воздействии на вольфрамсодержащие минеральные концентраты Дальневосточного региона (ДВ) – шеелитового (55,4 масс. % WO₃) и вольфрамата кальция (78,9 масс. % WO₃):

- восстановление вольфрама в виде карбидов WC и W₂C из минеральных вольфрамсодержащих концентратов при воздействии высокой энергией плазмы зависит от температуры плазменного потока, степени механоактивации смеси, где полученные в ходе плазмохимического синтеза карбиды W (WC) с гексагональной кристаллической структурой имели чистоту 98...99 масс.%, содержание углерода в связанном состоянии 5...7 масс.%, с размером кристаллов 0,001...1 мкм;

- для шеелитового концентрата увеличение содержания графита в шихте до 30 масс.% приводит к повышению массы синтезированного карбида W до 76,48 масс.%; при этом оптимальный размер фракции шихты должен быть 50...100 мкм; для вольфрамата кальция максимальный показатель массы W_nC_m достигал 89,08 масс.%, при размерах шихты 30...50 масс. %.

- результаты исследований продуктов синтеза на просвечивающем электронном микроскопе позволили определить: кристаллографические модификации полученных карбидов W: α-WC с гексагональной решеткой, имеющей периоды $a = 0,2906$ нм, $c = 0,2839$ нм, пространственную группу $P6m2$; β-WC с кубической гранцентрированной решеткой (с периодом $a = 0,4220$ нм), пространственную группу $Fm\bar{3}m$, которая устойчива свыше 2525 °С, а также карбид дивольфрама W₂C, кристаллы которого образуют гексагональную сингонию с параметрами ячейки: $a = 0,29948$ нм, $c = 0,47262$ нм, $Z = 1$.

4. Выявлены и научно обоснованы следующие закономерности формирования структуры и свойств синтезированного металлокерамического сплава, полученного при воздействии энергиями высокой плотности: $g > 10^4 \dots 10^5$ Вт/см² в среде инертного газа:

- карбид WC в металлокерамическом сплаве образует непрерывный скелет WC, вокруг которого кристаллизуется смесь фаз W+W₆C, при этом фазы W+W₆C являются связкой для кристаллов карбида WC;

- микротвердость фазы WC варьируется от 13 до 20 ГПа (средняя 15,22 ГПа), а микротвердость фазы W+W₆C – от 9 до 13,0 ГПа (средняя 11,23 ГПа); нанотвердость кристаллов WC колеблется от 40 до 60 ГПа (средняя 48,3 ГПа), а нанотвердость фазы W+W₆C – от 24 до 35 ГПа (средняя 27,3 ГПа);

- формируется шлаковый расплав из карбидов попутных химических элементов (Ca_nC_m, Fe_nC_m, W_nC_m и т.д.), в силу более высокой плотности расплава, состоящего из W_nC_m, большая часть шлака выводится на поверхность расплава и возгоняется до парокапельной фазы с последующим переносом потоком газа;

- синтезированный металлокерамический сплав WC+W₆C+W позволил получить наноразмерные кристаллы карбида WC (6,7 масс. % C), а после доводки и прессовки – качественный сплав с 1 %-ным содержанием пор, с пределом прочности при изгибе 155,3 кгс/мм², плотностью 14,9...15,7 г/см³, твердостью по шкале HRC – 91,8; пористость не превышает 0,4 %; существующий металлокерамический сплав типа ВК6 удовлетворяет показателям ГОСТ 3882-74;

5. Установлены и научно обоснованы закономерности формирования структуры и свойств титана и его карбида TiC при воздействии плазменным потоком на титаносодержащие минеральные концентраты ДВ региона (рутиловый – 75,5 масс. % TiO₂ и ильменитовый – 48,64 масс. % TiO₂). Температура плазменного потока составила 3380...7650 К, масса добавленного графита варьировалась от 10 до 50 масс. % от массы шихты:

- установлены закономерности массы карбида титана TiC и металлического Ti в процессе плазмохимического синтеза из рутилового и ильменитового концентратов при различном содержании графита в шихте от 10 до 50 масс. %;

- наиболее оптимальный размер фракции шихты составил 50...200 мкм и ниже;

- температура плазменного потока, при котором происходит активно синтез карбида титана, составляет 7650...8500 К;

- наибольший выход восстановленного титана составил 8...9 масс. % при условии, если количество введенного в шихту графита составит 10...20 масс. %, а температура плазменного потока не превышает 6000 К; при увеличении размеров фракции шихты от 300 мкм и выше масса

восстановленного титана уменьшается.

Практическая значимость представленной работы заключается в следующем:

1. Впервые разработан способ получения тугоплавких металлов W, Ti и их карбидов из многокомпонентных минеральных концентратов с использованием плазменных технологий, отличие которого заключается в том, что процесс синтеза происходит в один технологический приём.

2. Разработана экспериментальная плазменная установка и способ получения мелкодисперсных карбидов W и Ti из многокомпонентных минеральных концентратов, позволяющий получать не только карбиды вольфрама разной кратности от 1 до 1000 нм, но и различные гетерогенные композиции, имеющие в своем составе карбиды.

3. Установлено, что мелкодисперсные порошки карбидов W и Ti, полученные в ходе экспериментов из вольфрам- и титансодержащих концентратов, при воздействии на них низкотемпературной плазмой $4 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^3$ К отличаются при различных условиях плазменного синтеза физико-химическими свойствами: микротвердостью до 20 ГПа; жаростойкостью порядка 550°C ; размером частиц от 1 до 1000 нм.

Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка. Текст диссертации изложен на 197 страницах, содержит 5 глав, включает 84 рисунка, 34 таблицы, библиографический список, включающий 145 наименований и приложение.

Во введении рассмотрено состояние проблемы переработки вольфрам- и титансодержащих минеральных концентратов, обоснована потребность в продуктах из титана и вольфрама, актуальность и значимость выбранной темы диссертации, сформулированы цели, определены практическая ценность и научная новизна работы.

В первой главе представлены литературный обзор и постановка задач исследований. В научных работах отечественных и зарубежных авторов, подробно описаны предпосылки и развитие плазменных технологий в области переработки руд и рудных концентратов, которым первоначально предшествовали задачи и цели ядерной энергетики и порошковой металлургии. В ходе анализа установлено, что плазменный синтез соединений из концентратов с низким содержанием основного оксида металла может стать наиболее эффективным путем, но и экологически безопасным при переработке руд и рудных концентратов.

Раскрыты недостатки гидрометаллургических способов получения тугоплавких металлов W и Ti из руд и концентратов. Проанализированы результаты ученых и специалистов в области плазменной и экстрактивной металлургии тугоплавких металлов, карбидов вольфрама и титана, отмечены их достоинства и недостатки.

Во второй главе представлена методика проведения экспериментов и экспериментальная установка – рабочий прототип для проведения плазмохимического синтеза и шихта на основе минеральных концентратов. С

целью определения параметров эксперимента и предполагаемых результатов разработана математическая модель оптимизации процесса плазменного синтеза тугоплавких металлов и их карбидов из вольфрам- и титансодержащих концентратов. При разработке модели применялся метод Бокса-Уилсона.

Объектами изучения являются: шеелитовый (WO_3 до 55,4 масс. %); рутиловый (TiO_2 до 75,4 масс. %); ильменитовый концентраты (TiO_2 до 48,64 масс. %); вольфрамат кальция (WO_3 до 77,98 масс. %).

Теоретическим и экспериментальным путем определены электрические и термодинамические показатели плазмы. Разработана имитационная модель взаимодействия частиц шихты с плазмой.

Разработана имитационная (компьютерная модель) с использованием программного обеспечения в средах конечно-элементного анализа.

Математическим и имитационным моделированием доказано, насколько устойчив и контролируем процесс плазменного синтеза, более того, при каких условиях будет протекать восстановление тугоплавких металлов и их соединений из деструктурированных элементов, входящих в состав минеральных концентратов.

В третьей главе представлены результаты исследований структуры и свойств материалов, полученных при плазмохимическом синтезе карбидов вольфрама при использовании высококонцентрированных потоков энергии ($g > 10^4 \dots 10^5 \text{ Вт/см}^2$) из вольфрамсодержащих минеральных концентратов Дальневосточного региона с различной концентрацией оксида вольфрама – шеелитового (55,4 масс. % WO_3) и вольфрамата кальция (78,9 масс. % WO_3).

В четвертой главе приведены результаты исследований структуры и свойств синтезированных материалов – керамических сплавов, полученных при воздействии высококонцентрированных потоков энергии ($g > 10^4 \dots 10^5 \text{ Вт/см}^2$) в среде инертного газа из шихты на основе вольфрамсодержащих минеральных концентратов и восстановителя – графита.

В пятой главе приведены результаты исследований по восстановлению титана и образованию его карбида TiC и описаны условия проведения плазмохимического синтеза карбида титана из титаносодержащих концентратов (рутилового – 75,5 масс. % TiO_2 и ильменитового – 48,64 масс. % TiO_2). Температура плазмы 3580...7650 К, концентрация графита варьировалась от 10 до 50 масс. % от массы шихты.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Балахонова Дениса Игоревича по совокупности результатов является завершенным научным исследованием и производит впечатление цельной работы, выполненной на достаточно высоком научном и методическом уровне; это подтверждается четкой формулировкой цели и задач, обоснованностью методологии исследований

Основные выводы базируются на большом объеме экспериментальных работ с использованием современных экспериментально-аналитических методов исследования, интерпретацией данных на основе известных положений материаловедения, также рассмотрен опыт российских и

зарубежных научных школ. Соискателем спроектирована и изготовлена экспериментальная установка для проведения плазменного синтеза тугоплавких соединений. Получен патент на изобретение: «Способ получения нанокарбида вольфрама».

Всё это позволило решить автору поставленные задачи и получить вполне логичные и аргументированные результаты и выводы, имеющие несомненную научную новизну.

Достоверность приведенных данных и выводов подтверждается хорошей проработкой методических вопросов, использованием дополняющих друг друга методов исследований.

Автореферат и публикации достаточно полно и объективно отражают содержание диссертации.

Оформление рукописи диссертации отвечает современным требованиям.

Замечания по диссертационной работе

При ознакомлении с текстом диссертации и ее авторефератом возникли следующие замечания:

1. Из текста диссертационной работы не совсем ясно, можно ли использовать предложенные модели для других методов электрофизической обработки минеральных концентратов.

2. В диссертационной работе отсутствуют результаты экспериментальных исследований по использованию полученных карбидов вольфрама и титана в качестве инструментальных материалов для обработки резанием.

3. Не вполне понятен выбор в качестве восстановителя и карбидизатора графита, а не сажи или углеродсодержащего газа.

4. Не ясно, каким образом удалось получить после доводки и прессовки качественный сплав с твердостью по шкале HRC – 91,8, удовлетворяющий показателям ГОСТ 3882-74, т.к. по шкале С твердость ограничена HRC 67,5.

5. В тексте автореферата и диссертации встречаются досадные опечатки и неточности: «парокотельная фаза», «вальфромат», «красная кровавая соль» и др.

Отмеченные замечания лишь незначительно снижают качество материала диссертации, и не влияют на основные результаты исследования и выводы.

Заключение

Результаты диссертационного исследования вносят вклад в разработку экспериментальных методик и критериев получения тугоплавких металлов и их соединений с углеродом из многокомпонентного минерального сырья с содержанием металлов вольфрама или титана в виде оксидов в пределах 14...75 масс. % и выше.

С учетом актуальности темы диссертации, научной обоснованности, оригинальности и новизны технологических разработок можно сделать вывод о том, что диссертация Балахонова Дениса Игоревича «Разработка

технологии получения тугоплавких металлов и их карбидов из минеральных концентратов в потоке низкотемпературной плазмы» является самостоятельной, законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно на современном научно-техническом уровне.

Диссертация Балахонова Дениса Игоревича на тему «Разработка технологии получения тугоплавких металлов и их карбидов из минеральных концентратов в потоке низкотемпературной плазмы» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а также п. 9 «Положение о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции постановлений правительства РФ от 21.04.2016 г. №335, от 02.08.2016 г. №748, от 29.05.2017 г. №650, от 28.08.2017 г. №1024, от 01.01.2018 г. №1168) и паспорту специальности 05.16.09, а ее автор, Балахонов Денис Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении).

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры «Материаловедение и технологии материалов» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» протокол заседания № 3 от 30 ноября 2018 г.

Заведующий кафедрой
«Материаловедение
и технологии материалов»
ФГАОУ ВО «Дальневосточный
федеральный университет»
доцент, кандидат технических
наук (по специальности 05.16.06
"Порошковая металлургия и
композиционные материалы")

690922, Россия, Приморский край,
о. Русский, п. Аякс 10, кампус
ДВФУ.

Почтовый адрес ДВФУ: Россия,
690091, г. Владивосток,
ул. Суханова, 8.
Тел: 8 (800) 555 0 888
Факс: 8 (423) 243 23 15
e-mail: rectorat@dvfu.ru

Рева Виктор Петрович
Дата: 13.12.2018г.

Подпись *Рева В. П.*