

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ХАБАРОВСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

680000, г. Хабаровск, ул. Дзержинского, 54, тел.\факс: (4212) 32-79-27, e-mail: adm@igd.khv.ru

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Хабаровского Федерального
исследовательского центра
Дальневосточного отделения Российской
академии наук, д.т.н.

А.Н. Шулупин
«Февраль 2021» 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Кима Евгения Давидовича

«Получение методом СВС-металлургии новых металломатричных сплавов и
электродных материалов для электроискрового легирования»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

Актуальность диссертационной работы

Высокий уровень современного промышленного производства и выпускаемой высокотехнологичной продукции обуславливает необходимость получения материалов с уникальным комплексом свойств, способных долговременно противостоять, не меняя своих характеристик, термическим, абразивным, деформационным и иным видам внешних воздействий. Потребность в них остро ощущается в авиастроении, машиностроении, приборостроении, энергетике, строительстве и других отраслях промышленности, выпускающих образцы техники и конструкций ответственного назначения. В ряде случаев именно отсутствие материалов, сочетающих в себе определенный набор положительных характеристик, блокирует разработку и выпуск нового оборудования, машин и механизмов, затормаживая продвижение научно-технического прогресса. Поиск новых материалов и способов их получения, для удовлетворения потребностей производства, определяет развитие перспективного

направления современного материаловедения, основывающемся на разработке композиционных материалов, представляющих собой металлические сплавы, содержащие матрицу и армирующие элементы. Данные материалы способны создать альтернативу традиционным керамике, металлическим и интерметаллидным сплавам, используемым на ответственных участках авиакосмической отрасли, двигателестроения и др. При этом наиболее экономически и технологически оправданным способом их получения является металлотермия с применением СВС-металлургии, позволяющая формировать различные виды сплавов, в том числе с применением в качестве исходных материалов оксидных соединений химических элементов, содержащихся в доступной сырьевой базе. Таким образом, разработка на основе использования алюмотермии и материалов, содержащих широкий спектр химических элементов, эффективных технологий получения комплексно-легированных металломатричных сплавов, а также анодных материалов, обладающих своеобразным набором физико-механических и эксплуатационных свойств, безусловно является актуальным направлением исследований.

Представленная диссертационная работа направлена на решение важной научно-технической проблемы, связанной с получением комплексно-легированных алюминидов никеля и сплавов, содержащих неограниченные твердые растворы с интерметаллидными соединениями и без них, а также иных металломатричных сплавов из оксидных соединений и рудных концентратов методом алюмотермии с применением СВС-металлургии. Получение рассматриваемых сплавов, в том числе с использованием компонентов Дальневосточного региона, исследование формирования их структурных составляющих и свойств, а также их влияние на свойства покрываемых стальных заготовок, изучено и опубликовано в литературных источниках недостаточно широко, что несомненно определяет актуальность проводимых автором теоретических и экспериментальных исследований.

Более того, в пользу актуальности проводимых исследований и получаемых по ним научных результатов говорит факт выполнения НИР в рамках государственного задания №11.3014.2017/ПЧ “Исследование возможности получения РЗМ-Ni-содержащих лигатур для модифицирования металлических сплавов”, а также тематики научных исследований, поддерживаемой средствами федерального бюджета № FEME-2020-0010 “Физико-химические и технологические основы металлотермического синтеза металлов в ионных расплавах щелочных металлов и комплексно-легированных алюминидов никеля методом СВС-металлургии”.

Научная новизна, достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Диссертация Кима Е.Д. содержит новые научные знания и положения, пополняющие представления в соответствующих областях наук, в том числе материаловедения и представляющие для них существенную значимость.

В работе установлены и научно обоснованы закономерности структурообразования, распределения элементов и микротвердости структурных составляющих экспериментальных сплавов:

цирконий-вольфрамсодержащего алюмоматричного сплава Al-Zr-W, полученного с использованием бадделитового и шеелитового концентратов ДВ-региона методом СВС-металлургии;

сплавов, полученных при совместном восстановлении шеелитового концентрата и оксидов легирующих элементов Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ (Cr_2 , $\text{Cr}_2\text{-Mo}$, $\text{Cr}_2\text{-Mo-V}_2$) при СВС-металлургии;

алюмоматричных сплавов со структурой Al_3Ni и Al_3Ni_2 с наличием упрочняющих фаз алюминидов и цирконидов, полученных при использовании шихты следующего состава 51% NiO , 23,5% Al , 20% CaF_2 , 6,5% NaNO_3 и цирконийсодержащих материалов.

С использованием методов микрорентгеноспектрального и рентгенофазного анализов элементов в сплавах, полученных с использованием бадделитового и шеелитового концентратов ДВ-региона методом СВС-металлургии, выявлены интерметаллидные фазы Al_3Zr и Al_3W , ZrN , алюминид Zr с Si $\text{Al}_3(\text{Si}, \text{Zr})$, а также эвтектика с переменным содержанием Si , Mn , Zr . Основываясь на методах дифференциально термического и термогравиметрического анализов, дана оценка восстановительных процессов металлов алюминием из используемых материалов.

Определены и научно обоснованы закономерности изменения кинетики эрозии и привеса катода, выполненного из стали 45 при использовании в качестве анодных материалов сплавов Al-Ni-Zr с различным содержанием циркония. Выявлены зависимости распределения элементов по сечению легированного слоя, полученного при электроискровом легировании, его микротвердости и износстойкости от режимов обработки на воздухе и в среде защитных газов.

Практические результаты диссертационной работы Кима Е.Д., несомненно, носят достоверный характер, обусловленный использованием современного высокоточного аналитического и технологического оборудования, известных актуальных методов исследований и средств измерений, значительным объемом экспериментальных данных. Автор в исследовательской работе изложил обоснованные выводы и положения с точки зрения общепризнанных на сегодняшний день научных представлений и классических постулатов теории материаловедения и других сопутствующих наук. Результаты, представленные в диссертации, согласуются с результатами, ранее проводимых исследовательских работ в данном направлении.

На основании результатов диссертации автором опубликовано 28 (двадцать восемь) научных работ, в том числе в 6 (шести) статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и в 9 (девяти) статьях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus.

Практическая значимость работы заключается в разработке эффективных технологий получения и управления структурой и свойствами новых комплексно-

легированных металломатричных сплавов на основе Al, Ni и W с применением алюмотермии и СВС-металлургии из оксидных соединений и рудных концентратов Дальневосточного региона, путем регулирования химического состава получаемых сплавов, определяемого исходным составом применяемых шихтовых композиций.

Расширение номенклатуры комплексно-легированных металломатричных сплавов с необычным сочетанием комплекса эксплуатационных и физико-механических свойств, в том числе повышенными жаростойкостью и износостойкостью, позволит создать предпосылки разработки новых уникальных машин и оборудования, отличающихся надежностью и долговечностью применяемого в отраслях промышленного производства с различными условиями эксплуатации. А использование простых автогенных металлургических процессов получения указанных выше сплавов позволит эффективно перерабатывать местное доступное недорогое сырье, увеличивая объемы его потребления и уменьшая количество использования дорогостоящих чистых компонентов и традиционных технологий, что обеспечит существенное снижение себестоимости конечного продукта и сокращение времени его производства.

Рекомендации по практическому использованию результатов и выводов диссертационной работы

В исследовательской работе автором предложено одно из направлений использования получаемых экспериментальных сплавов в качестве анодных материалов для нанесения износостойких покрытий при электроискровом легировании. Проведённые опытные испытания подтвердили высокую эффективность применения рассматриваемых сплавов при формировании легированных слоев на стали 45, обусловленную существенным повышением показателей микротвердости и износостойкости заготовок.

Итоги диссертационной работы, имеющие высокую научно-практическую значимость, внедрены в образовательный процесс в ФГБОУ ВО «ТОГУ» (г. Хабаровск) и используются при изучении магистрантами курса «Теоретические и технологические основы синтеза металлических сплавов из минеральных концентратов» по специальности металлургия.

Результаты диссертационной работы имеют потенциал применимости на предприятиях, выпускающих механизмы, эксплуатируемые в условиях высоких температур и абразивного износа, не только в качестве покрытий, но и самостоятельных конструкционных материалов для изготовления частей оборудования с целью повышения долговечности, надежности машин, а также снижения металлоемкости производства.

Общая характеристика и анализ работы

Диссертационная работа имеет следующую структуру: введение, пять глав, заключение, список литературы. Работа содержит 177 страниц машинописного текста, в том числе 47 рисунков, 36 таблиц. Список литературы насчитывает 158 отечественных и зарубежных источников.

Во введении аргументирована актуальность работы, определены цель и задачи исследований, приведены научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту. Обозначена информация об апробации результатов работы, их достоверности, публикациях и личном вкладе автора.

В первой главе рассмотрены интерметаллиды как самостоятельный класс материалов с собственной структурой, приведены их свойства, определены области и перспективы применения интерметаллидов, заострено внимание на решении проблем их хрупкости в стандартных условиях (данное свойство интерметаллидных соединений долгое время сдерживало продвижение научных интересов в рассматриваемом направлении), приведены методы получения интерметаллидных, а также иных высокотемпературных соединений и обозначены наиболее эффективные из них.

Указано, что интерметаллиды, не смотря на их высокую стоимость, в последнее время приковывают к себе пристальное внимание специалистов с точки зрения высокотемпературного применения, на их основе разрабатываются новые функциональные материалы, в том числе конструкционные, готовые обеспечить надежность современных машин и механизмов, работающих в экстремальных условиях. Управление свойствами рассматриваемых материалов осуществляется в основном получением многофазных материалов с соответствующими микроструктурами путем чередования фаз различной твердости и применением специальных методов их получения и обработки. Данные материалы отличаются от традиционных материалов высокими показателями: температуры плавления, прочности, трещиностойкости, износостойкости и термостойкости.

В диссертации отмечено, что наиболее эффективными способами получения интерметаллидных сплавов, способствующих сокращению энергоемкости, а также повышению производительности и чистоты получаемых материалов по сравнению с другими методами, являются СВС-технологии, основанные на использовании в процессе получения внутренней энергии исходных реагирующих компонентов, входящих в состав специальных смесей, предназначенных для получения того или иного материала.

Подробно освещен один из способов перспективного применения экспериментальных материалов системы Al-Ni в качестве электродов с высокотвердыми интерметаллидными фазами при электроискровом легировании, способствующих повышению микротвердости и износостойкости получаемых покрытий, наносимых на стандартные изделия.

Во второй главе описаны методики проведения экспериментов, приведено применяемое в работе экспериментальное, аналитическое и технологическое оборудование, используемые материалы.

Третья глава включает в себя результаты теоретических исследований термодинамических характеристик основных реакций, протекающих в используемых материалах, экспериментальные исследования по оценке

восстановительных процессов оксидов металлов (Ni, Cr, Mo, W, Ti, Zr, V) методами дифференциального термического и термогравиметрического анализов. Содержит результаты исследования влияния использования шеелитового и бадделеитового концентрата при получении сплавов системы Al-Zr-W, а также шеелитового концентрата и соответствующих оксидов металлов и иных компонентов при получении сплавов систем W-Cr-Al, W-Cr-Mo-Al, Al-W-Cr-Mo-V с использованием метода СВС-процесса и металлотермии на особенности формирования их структурных составляющих, распределения в них элементов в том числе примесных и показателях микротвердости. Установлено что усложнение химического состава комплексно-легированных сплавов приводит к снижению показателей микротвердости структурных составляющих.

Четвертая глава содержит результаты анализа структурных составляющих, свойств, химического состава и ликвации элементов экспериментальных сплавов, полученных алюмотермическим восстановлением оксидов Zr, W, Mo, Cr, Ni, Ti и РЗМ. Приведены разработанные технологии получения металломатричных композитных сплавов, изучены их структурные составы и свойства. Даны оценка эксплуатационным и механическим характеристикам комплексно-легированных сплавов, в частности полученного при использовании алюмотермической системы $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3-\text{WO}_3-\text{Al}$, обладающего наилучшим комплексом свойств. Описаны механизмы образования фазового состава сплава Al-Ni, используемого в качестве основы, а также сплавов системы Al-Ni-Zr, полученных при введении в него циркония и определена связь между микротвердостью и характером распределения элементов в их структурных составляющих. Установлено, что значительное повышение микротвердости структурных составляющих (Al_3Ni_2 , Al_3Ni , эвтектики) наблюдается при содержании циркония 3,52 мас. %.

В пятой главе представлены данные по результатам применения экспериментальных комплексно-легированных сплавов системы Ni-Al в качестве анодных материалов для повышения износостойкости покрытий при ЭИЛ. Приведены исследования кинетики процесса ЭИЛ, износостойкости покрытий, математического моделирования процесса ЭИЛ, структурообразования в зависимости от режимов обработки при использовании в качестве электродных материалов различных разрабатываемых сплавов систем Al-Ni и Al-Ni-Zr на воздухе и в среде аргона. Установлено, что при использовании всех экспериментальных сплавов при нанесении покрытий на заготовки из стали 45 их износостойкость возрастает по сравнению с необработанными.

Подтверждение опубликования основных положений, результатов, выводов и заключений диссертации

Материалы диссертационной работы опубликованы автором в 28 (двадцати восьми) научных работах, в том числе в 6 (шести) статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и в 9 (девяти) статьях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, а также получены 2 объекта интеллектуальной собственности в виде патентов РФ

на изобретения. Наиболее важные результаты исследований, отражённые в диссертации, докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научно-технических мероприятиях различного уровня.

Личный вклад соискателя состоит в разработке общего плана диссертационной работы, всестороннем формировании ее экспериментального блока, непосредственном участии в анализе, обобщении, интерпретации полученных результатов, подготовке материалов для опубликования печатных работ и участия в различных мероприятиях.

Автор подготовил диссертацию в соответствии с действующими нормативными актами; структура логична, материал изложен грамотным техническим языком. Автореферат не искажает суть диссертационной работы, отражая наиболее важные ее аспекты.

Подтверждением личного вклада в работу и возможности самостоятельной научно-исследовательской работы соискателя дополнительно является тот факт, что его работа была отмечена: стипендией Президента РФ № СП-1904.2019.1 по теме “Разработка энергосберегающей технологии получения металломатричных композитных материалов из минерального концентрата (шеелит) для формирования покрытий с повышенными износостойкими свойствами методом ЭИЛ на стальных изделиях” (2019-2021 г.), стипендией имени первого ректора ФГБОУ ВО “ТОГУ” М.П. Даниловского в 2019 году, премией Губернатора Хабаровского края для молодых ученых в области науки и инноваций в 2019 году.

Замечания по диссертации

1. Имеются неточности в оформлении работы: в тексте имеются описки и опечатки (например, стр. 5, 6, 16, 39, 48, 49). На рисунке 3.1 отсутствуют подписи осей диаграммы, в списке используемой литературы позиции 72 и 93 повторяются. По тексту диссертации не обнаружены ссылки на источники в позициях 7 и 103.

2. По тесту диссертации в пунктах 3.3 и 4.2.1 указывается в качестве восстановителя алюминиевый порошок с размером частиц 50 мкм марок АП-1 и ПА-1, не совсем ясно - опечатка или разные материалы. В работе, указанной в списке литературы под номером 142 также указано, что применялся АП-1, однако по ГОСТ 6058-73 производится алюминиевый порошок с маркировкой ПА-1 или АП-1 это специально произведенный восстановитель, применяемый автором в своих исследованиях.

3. В пункте 4.2.1 автор указывает, что в качестве термитной добавки при получении алюминидов никеля применялась натриевая селитра (NaNO_3). Известно, что данное вещество очень гигроскопично и способствует попаданию в экзотермические смеси влаги, что отражается на процессе прохождения реакций, в результате которых выделяется избыточное количества газов, насыщающих слитки металлических сплавов и снижающих их качество. В тексте диссертации не указано - применялась ли специальная обработка данного материала перед использованием или обеспечивались специальные условия хранения.

4. В работе рассматривается влияние анодных материалов из экспериментальных материалов для получения покрытий функционального назначения методом электроискрового легирования, в частности для обработки стали 45, выбраны режимы и газовые среды, применяемые при нанесении покрытий, однако не обнаружены данные о характеристиках, применяемых образцов анодных и обрабатываемых материалов, отражающих возможности ЭИЛ.

5. В заключительной части автореферата в пункте 6 указано, что микротвердость покрытий на стали 45, полученных при ЭИЛ увеличивается в 6 раз при использовании анодного сплава с 3,52 мас. % Zr, не ясно - с чем сравнивает автор данный показатель (требуется уточнение), при этом в заключительной части диссертации данный вывод отсутствует.

Заключение

Диссертационная работа Кима Евгения Давидовича направлена на решение актуальной научной задачи, связанной с возможностью получения и управления структурой и свойствами новых комплексно-легированных металломатричных сплавов на основе Al, Ni, W, в том числе алюминидов никеля, путем регулирования исходными составами применяемых шихтовых композиций, содержащих оксидные соединения и рудные концентраты с применением алюмотермии и СВС-металлургии, гарантирующих формирование в сплавах разнообразного сочетания структурных составляющих, обеспечивающих повышение их свойств, в частности жаропрочности и износостойкости для использования в приоритетных отраслях промышленного производства.

Итоги диссертационной работы в виде сформулированных выводов, построенных закономерностей и рекомендаций, полученных в ходе анализа и обработки теоретических и экспериментальных данных, обоснованы общепринятыми теориями и гипотезами в соответствующих областях знаний, пополняют их новыми данными и имеют важное научно-практическое значение. Результаты работы в достаточном объеме отражены в 28 публикациях автора.

Замечания по диссертации, приведенные выше несущественны, не несут в себе указания на фундаментальные заблуждения, противопоставления теории материаловедения и неточности интерпретации полученных результатов, касаются в большей степени оформительской ее части, не снижают качества и научно-практической ценности проводимых исследований, не ставят под сомнение актуальность, обоснованность и достоверность результатов работы.

В соответствии с изложенным выше, представленная к защите диссертация является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям пункта 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года предъявляемым к кандидатским диссертациям, а также паспорту специальности 05.16.09, а ее автор, Ким Евгений Давидович, заслуживает

присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении).

Отзыв обсужден и утвержден на семинаре научных работников Лаборатории проблем создания и обработки материалов и изделий 08 февраля 2021 г., протокол № 4.

Отзыв составлен ведущим научным сотрудником Лаборатории проблем создания и обработки материалов и изделий обособленного подразделения Институт машиноведения и металлургии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИМиМ ДВО РАН) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Хабаровского Федерального исследовательского центра Дальневосточного отделения Российской академии наук, кандидатом технических наук, доцентом Жилиным Сергеем Геннадьевичем.

Ведущий научный сотрудник Лаборатории проблем
создания и обработки материалов и изделий
обособленного подразделения Институт машиноведения
и металлургии Дальневосточного отделения Российской
академии наук Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Хабаровского Федерального
исследовательского центра Дальневосточного отделения
Российской академии наук, канд. техн. наук, доцент



С.Г. Жилин

681005, Россия, Хабаровский край, г. Комсомольск-на-Амуре,
ул. Металлургов, дом 1,
e-mail: sergeyzhilin1@rambler.ru

Подпись Жилина С.Г. заверяю

Заместитель начальника
кадрово-правового отдела
ХФИЦ ДВО РАН



Н.В. Волокжанина