

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Медневой Анастасии Витальевны «Синтез комплексно-легированных алюминидов никеля из оксидных соединений алюминотермическим методом», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09. – Материаловедение (в машиностроении)

Актуальность темы диссертации. Одной из важнейших задач современного материаловедения является создание конструкционных материалов с высокими жаропрочными свойствами. Интерметаллидные сплавы на основе системы никель-алюминий обладают большими потенциальными возможностями в плане создания на их основе материалов с уникальными свойствами. Важную роль в создании сплавов с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами играет легирование пластичными, тугоплавкими металлами, такими как хром, молибден, вольфрам и др., что делает их перспективными материалами в самых разнообразных отраслях техники.

Проблема получения алюминидов и их сплавов решается в настоящее время с использованием традиционных литейных технологий и порошковой металлургии, которые не в полной мере отвечают современным требованиям. Предлагаемый подход позволяет получать сложнолегированные алюминиды никеля путем совместного алюмотермического восстановления исходных оксидов металлов с применением СВС-металлургии. Это существенно упрощает технологию и снижает себестоимость получения новых высокотемпературных жаропрочных материалов, перспективных для энергетики, авиа- и автомобилестроения. Исследование возможности получения сложнолегированных интерметаллидов металлотермией оксидов является весьма актуальным для создания новых материалов с улучшенными физико-механическими свойствами.

Диссертационная работа посвящена разработке технологий получения комплексно-легированных алюминидов никеля из оксидных соединений алюминотермией с применением СВС-металлургии.

В 80-е годы были разработаны никелевые жаропрочные сплавы с высоким содержанием алюминия, ниобия, тантала. На сегодняшний день особый интерес представляет развитие технологии получения порошков на основе алюминидов никеля и титана как базового сырья для разработки новых конструкционных материалов, поэтому разработка простых и производительных технологий получения высококачественных интерметаллидных соединений в системах Ni-Al и Ti-Al является актуальной научно-технической задачей. На сегодняшний день перед исследователями в этой области стоит проблема совершенствования известных и создания новых методов получения жаропрочных, термостойких и износостойких материалов.

Исходя из вышеизложенного, диссертационная работа Медневой А.В., посвященная алюминотермическому синтезу комплексно-легированных алюминидов никеля из оксидных соединений, является актуальной, как в плане расширения фундаментального научного знания, так и для возможности решения научно-прикладных задач в области материаловедения.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, библиографии, включающей 149 источников. Общий объем работы – 201 страница, включая 54 рисунка и 31 таблицу и 3 приложений.

Научная новизна. Автором дана термодинамическая оценка и выполнен термический анализ реакций синтеза новых композиционных материалов на основе никель-алюминиевой матрицы с тугоплавкими металлами и их боридами. Результаты анализа показали высокую вероятность получения композиционных материалов. Медневой А.В. установлены и научно обоснованы закономерности формирования структурных составляющих никелевых сплавов Ni-Al, Ni-Al-Cr и др., их твердости в зависимости от состава шихты из оксидных соединений и количества восстановителя. Показано, что все полученные сплавы формируются на основе β' -фазы (твердого раствора легирующих элементов в алюминиде никеля NiAl) и квазиэвтектики из β' -фазы и интерметаллидов легирующих элементов. На основе исследования термодинамических характеристик и физико-химических параметров реакций восстановления установлены закономерности структурообразования и свойства алюминидов никеля, легированных тугоплавкими и высокотвердыми соединениями Mo_2B_3 , MoB, W_2B_3 , WC, для синтеза композиционных сплавов. Синтезируемые сплавы формируются при совместном алюминотермическом восстановлении оксидов Cr, Mo, W, V, Ti, боридов Mo, W и WC.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведен анализ известных технологий получения интерметаллидов, влияния легирующих элементов на свойства сплавов. Основываясь на результатах литературных данных, делается вывод, что данное направление недостаточно изучено, а исследование является весьма перспективным.

Во второй главе приведены характеристики используемых материалов, представлены описания методов экспериментальных исследований, оборудования, приборов и физико-химических свойств исходных и полученных образцов. Исходными веществами служили: NiO чистотой 98,9 мас. %, Cr_2O_3 (98,0 мас. %), MoO_3 (98,5 мас. %), WO_3 (98,5 мас. %), TiO_2 (98,0 мас. %), B_4C (95,7 мас. %), B_2O_3 (98,9 мас. %), порошок алюминия (99,5 мас. %), кальций фтористый марки «Ч».

В третьей главе рассмотрены условия получения алюминидов никеля и их легирования тугоплавкими элементами. Процесс получения сплавов представлен суммой частных реакций алюминотермического восстановления оксидов исходных металлов. Дана термодинамическая оценка реакций,

показывающая, что образование конечной продукции в виде слитков возможно с большой вероятностью. Оценка температурной зависимости изменения изобарных потенциалов реакций алюминотермического восстановления оксидов металлов (TiO_2 , Cr_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , NiO) показала, что образование конечной продукции в виде металлических слитков возможно с большой вероятностью. Восстановление оксидов металлов алюминием охарактеризовано методом дифференциального термического анализа. Медневой А.В. разработана технология синтеза легированных алюминидов никеля. Установлены составы исходной шихты, определены основные условия получения NiAl , комплексно-легированных Mo , W , Cr , Ti при алюминотермическом восстановлении их оксидов. Установлено, что восстановление оксидов металлов происходит в интервале температур 800...1100 °C.

В четвертой главе проведены исследования и разработана технология синтеза композиционных материалов на основе алюминидов никеля и тугоплавких соединений молибдена и вольфрама. Проведенные исследования показали возможность получения материалов на основе системы NiAl-Mo(W)B . Выбор боридов молибдена и вольфрама в качестве упрочняющей фазы обусловлен их высокой твердостью и жаростойкостью. Введение добавок приводит к упрочнению и снижению пластического деформирования интерметаллидной матрицы при высоких температурах. Установлено, что все полученные составы имеют композиционную структуру, при высоких температурах матрица формируется из твердого раствора замещения на основе алюминида никеля (NiAl) с включениями боридов молибдена и вольфрама.

В пятой главе рассмотрены перспективы применения электродных материалов синтезированных из легированных интерметаллидных сплавов для повышения эксплуатационных свойств покрытий и металлических сплавов.

На примере электроискровой обработки стали 30 при использовании электродов из NiAl , NiAl-Mo , NiAl-W , NiAl-Cr , NiAl-Cr-Mo-W была определена жаростойкость покрытий. В результате проведенной работы установлено, что жаростойкость покрытий из легированных интерметаллидных материалов существенно выросла по сравнению с подложкой из стали 30. При температуре испытания 900°C покрытие из сплава NiAl-Cr-Mo-W практически не окисляется, а у покрытий из других сплавов жаростойкость увеличилась в 7,5 раз. Дополнительная изотермическая выдержка при температуре 1300°C в течение 60 минут показала, что на стали 30 наблюдается увеличение массы образца на 220...230 г/м², а на покрытиях из легированных интерметаллидов не происходит изменения массы образцов.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации Медневой А.В., обусловлена следующим:

- использованием широко апробированных традиционных в металловедении методов анализа структуры и свойств материалов;
- применением современных методов физических исследований и измерений с использованием сертифицированной аппаратуры;
- применением современной вычислительной техники и программных средств для обработки полученных результатов;

Диссертант провёл подробные исследования и на основании их последовательно изложил полученные результаты. Выводы диссертации основаны на систематической обработке данных и поэтому их достоверность не вызывает сомнений.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта.

На основании проведенных исследований разработаны эффективные технологии синтеза комплексно-легированных алюминидов никеля из оксидных соединений алюминотермическим методом.

Практические результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Разработана технология получения сплавов интерметаллидов NiAl, легированных хромом, молибденом, вольфрамом, титаном, ванадием, совместным алюминотермическим восстановлением оксидов исходных металлов.

2. Разработана технология, которая позволяет получать комплексно-легированные алюминиды в одну стадию при использовании оксидов исходных металлов в отличие от традиционных технологий.

3. Полученные интерметаллидные сплавы (NiAl, NiAl-Cr, NiAl-Mo, NiAl-W, NiAl-Cr-Mo-W) были использованы в качестве анодных материалов для создания жаростойких покрытий методом ЭИЛ на стали 30, что позволило увеличить жаростойкость в 7,5 раз, а покрытие из сплава NiAl-Cr-Mo-W практически не окисляется при выбранных режимах испытаний.

4. Использование интерметаллида NiAl в качестве модифицирующих добавок в оловянной бронзе позволило при добавке 0,15 мас. % лигатуры увеличить микротвердость α -твердого раствора в 1,9 раз и микротвердость эвтектоида ($\alpha + \beta$ -фаза) в 2,7 раза.

На основании отмеченных положений можно вполне обоснованно считать, что результаты диссертационной работы Медневой А.В. имеют значение для науки и практического использования в современном производстве.

Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации.

Изложение автореферата полностью соответствует основному содержанию и положениям диссертации. Диссертация состоит из 5 глав, которые достаточно подробно раскрыты и иллюстрированы в автореферате. Основные положения диссертации, результаты исследований, опубликованы в

17 работах, включая 6 публикаций в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК.

Оценка содержания и оформления

Корректно поставлены цели и задачи диссертационной работы; все ее разделы значимы в научном плане и логически увязаны друг с другом. Имеющийся иллюстративный материал органично дополняет текстовое изложение.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают основные идеи, содержание и выводы диссертации. Работы прошла хорошую апробацию на российских и международных конференциях, все результаты опубликованы в периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

По содержанию и оформлению диссертация соответствует требованиям ВАК РФ.

Основываясь на результатах диссертационной работы, можно судить о значительном объеме проведенных комплексных научных исследований, оценить личный вклад соискателя в работу как определяющий.

По диссертационной работе имеются следующие замечания и пожелания:

1. В диссертационной работе имеются повторы текста, опечатки и грамматические ошибки.
2. Литература оформлена не по ГОСТ.
3. Замечания по 1 главе:
 - Стр. 34 «Известно, что хром (Cr) уменьшает хрупкость кислорода при повышенных температурах и является основным легирующим элементом, который обеспечивает необходимые показатели жаростойкости [71]» Сомневаюсь, что другим это известно. Ссылка думаю не соответствует.
71. Microstructures and mechanical properties of cast Nb–Ti–Si–Zr alloys / Tian Y.X. [and et. all] // Intermetallics. – 2008. – N.16. – 807-812 p.
4. Замечания по 2 главе:
 - Чересчур подробные описания приготовления шлифов и т.д.;
 - В методике по кинетике процесса электроискровой обработки, не раскрыто, зачем вообще происходит данное исследование. Ничего нет об определении оптимального времени ЭИЛ, расчете коэффициента переноса и подсчете эффективности процесса.
5. Замечания по 3 главе:
 - В тексте отсутствуют ссылки на рис. 3.7 и 3.8.
 - Автор пишет, что «из рисунка 3.10 следует, что исследованные сплавы состоят из β' -фазы с растворенными в ней легирующими элементами». Из микроструктуры полученной на оптическом микроскопе этого не видно.
 - Автор в выводах п.1 пишет «Произведен расчет и дана оценка термодинамических характеристик (Q и ΔG) металлотермических реакций

восстановления кислородных соединений никеля, хрома, молибдена, вольфрама, титана и ванадия». Расчет для ванадия в главе отсутствует.

6. Замечания по 4 главе:

- В одних случаях автор указывает микротвердость в ГПа, а в других МПа.

7. Замечания по 5 главе:

- Автор пишет «для определения кривых массопереноса проводилось легирование поверхностей одинаковой площади в течение 3-10 минут с одинаковым числом импульсов». В работе нет ни одного графика массопереноса в зависимости от числа импульсов.
- Не понятно, почему автор не провел полный цикл исследований, который состоит из определения удельного и суммарного привеса катода и удельной и суммарной эрозии анода, а ограничился только суммарным привесом.
- Не совсем понятно для чего автор проводил модифицирование оловянистой бронзы и как повышение микротвердости структурных составляющих повлияло на ее эксплуатационные свойства.

Сделанные замечания, однако, не снижают достоинств диссертационной работы и не отражаются на положительном заключении по ней.

Заключение

Диссертационная работа Медневой Анастасии Витальевны «Синтез комплексно-легированных алюминидов никеля из оксидных соединений алюминотермическим методом», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09. – Материаловедение (машиностроение), является завершенной научно-квалификационной работой, в которой предложена технология синтеза комплексно-легированных алюминидов никеля из оксидных соединений алюминотермическим методом. Установлено, что сплавы формируются на основе двух структурных составляющих: NiAl с переменным содержанием легирующих элементов (β' -фаза) и квазиэвтектики, состоящей из β' -фазы и интерметаллидных фаз легирующих элементов. Получены интерметаллидные сплавы, которые могут быть использованы в качестве электродных материалов для создания жаростойких покрытий методом ЭИЛ на стали 30.

По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени обоснованности научных положений и выводов, достоверности полученных результатов, уровню апробации и опубликованию основных положений в печати диссертационная работа Медневой А.В. соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает

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

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник лаборатории «Функциональных материалов и покрытий» ФГБУН Института материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Адрес: 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153.

доктор технических наук

Николенко Сергей Викторович

т. (4212) 22-69-56, e-mail: nikola1960@mail.ru

Подпись официального оппонента д.т.н. Николенко С.В. заверяю