

В диссертационный совет Д 212.092.01
ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре
государственный университет» по адресу:
681013, г. Комсомольск-на-Амуре,
пр. Ленина, 27

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **Балахонова Дениса Игоревича**

«Разработка технологии получения тугоплавких металлов и их карбидов из минеральных концентратов в потоке низкотемпературной плазмы», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 Материаловедение (в машиностроении)

Структура и объём диссертации

Диссертация изложена на 197 страницах, включает в себя введение, пять глав, заключение, 84 рисунка, 34 таблицы, библиографический список из 145 наименований, приложение.

По теме диссертационного исследования опубликовано 14 печатных работ, из них 3 входят в перечень журналов ВАК РФ; 2 в международную систему цитирования “Scopus”, получен 1 патент на изобретение.

Актуальность темы диссертационного исследования

Одним из значимых направлений современного материаловедения является снижение затрат при получении материалов, повышение их работоспособности, в том числе твёрдосплавных, недостатком синтеза которых является многостадийность, энергоёмкость, необходимость решения экологических вопросов, в частности при получении вольфрамкобальтовых и титановых сплавов. Традиционные технологии извлечения из минерального сырья тугоплавких элементов и их соединений связаны с отрицательным воздействием на окружающую среду. Поэтому работа Д.И. Балахонова посвящена разработке нетрадиционной технологии получения тугоплавких металлов и их карбидов из минерального сырья Дальневосточного региона (ДВ) в потоке низкотемпературной плазмы. Направление данной материаловедческой работы является, несомненно, актуальным, особенно с учётом преимуществ метода плазменной технологии, удовлетворяющего требованиям нового этапа в развитии науки о материалах – материалогики, становление и развитие которого было аргументировано показано нашим учёным-материаловедом А.Д. Верхотуровым и способствует решению проблемы комплексной переработки минерального сырья в ресурсодобывающих регионах. Использование плазменных технологий отвечает принципиальным положениям материалогики и позволяет не только получить улучшенную структуру и свойства материалов, в том числе тугоплавких металлов и их сплавов, защитных покрытий, которые трудно достижимы или недостижимы при использовании традиционных методов, но и сократить трудозатра-

ты в общем производственно-экологическом циклическом круговороте вещества и материалов во «второй природе».

Тугоплавкие металлы и их сплавы практически во всех отраслях производства находят всё более широкое применение, что обусловлено, прежде всего исключительными их физико-химическими свойствами и свойствами их карбидов, такими как износо-, жаростойкость, твёрдость, стойкость к агрессивным средам, температурным перепадам, другими.

В данной работе выдвигается научная гипотеза о том, что получение функциональных материалов возможно при комплексном использовании минеральных концентратов ДВ региона с применением плазменной технологии. Основными факторами в пользу такой гипотезы являются: условия протекания процессов, химических реакций в среде плазменного потока и скорость образования новых химических связей в процессе охлаждения. Однако проблема заключается в том, что природа плазмохимических процессов, протекающих в реакциях разделения и синтеза при использовании многокомпонентных минеральных концентратов, до конца не изучена, что пока не позволяет широко применять такие технологии в производстве, в частности в РФ.

Научная новизна. Достоверность основных выводов и полученных результатов

По итогам исследований автором сформулированы научные результаты в диссертации и автореферате:

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

2. Установлены и научно обоснованы закономерности изменения состава, структуры, свойств 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 температурах 3380...7650 К.

3. Выявлен и научно обоснован ряд закономерностей формирования структуры и свойств W и его карбидов, полученных при высокоэнергетическом воздействии на W-содержащие минеральные концентраты ДВ региона – шеелитового (55,4 масс. % WO₃) и вольфрамата кальция (78,9 масс. % WO₃):

- восстановление W в виде карбидов WC и W₂C из минеральных W-содержащих концентратов при воздействии потоком плазмы с высокой энергией, зависит от температуры, степени механоактивации смеси; при этом полученные в ходе плазмохимического синтеза карбиды W (WC) с гексагональной кристаллической решёткой имели чистоту 98...99 масс. %, содержание углерода в связанном состоянии 5...7 масс. % и размеры 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 решёткой, имеющей периоды $a = 0,2906$ нм, $c = 0,2839$ нм, пространственную группу $P6m2$; β -WC с кубической гранцентрированной решёткой (с периодом $a = 0,4220$ нм), пространственную группу $Fm3m$, которая устойчива свыше 2525°C , а также карбид вольфрама W_2C , 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 $W+W_6C$, при этом фазы $W+W_6C$ являются связкой для кристаллов карбида WC;

- микротвёрдость фазы WC варьируется от 13 до 20 ГПа (средняя 15,22 ГПа), а микротвёрдость фазы $W+W_6C$ – от 9 до 13,0 ГПа (средняя 11,23 ГПа); нанотвёрдость кристаллов WC колеблется от 40 до 60 ГПа (средняя 48,3 ГПа), а нанотвёрдость фазы $W+W_6C$ – 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;

- на основе синтезированного металлокерамического сплава $WC+W_6C+W$ получены наноразмерные кристаллы карбида WC (6,7 масс. % C), а после доводки и прессовки – качественный сплав с 1 %-м содержанием пор, пределом прочности при изгибе $155,3$ кгс/мм², плотностью $14,9 \dots 15,7$ г/см³, твёрдостью по шкале HRA – 91,8; пористость не превышает 0,4 %; полученный 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 титансодержащие минеральные концентраты ДВ региона (рутиловый – 75,5 масс. % TiO_2 и ильменитовый – 48,64 масс. % TiO_2). Оптимальная температура плазменного потока составила $3380 \dots 7650$ 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. %;

- оптимальный размер фракции шихты составил 50...200 мкм и меньше; 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 введённого 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 работы

1. Впервые разработан способ получения тугоплавких металлов W, Ti и их карбидов из многокомпонентных минеральных концентратов ДВ региона 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 ДВ, позволяющие получать не только карбиды вольфрама разной дисперсности от 1 до 1000 нм, но и различные гетерогенные композиции, имеющие в своём 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: микротвёрдостью до 20 ГПа; жаростойкостью порядка 550 °С; размером частиц от 1 до 1000 нм.

Несомненными достоинствами работы являются:

1. Разработанный способ получения карбидов вольфрама из многокомпонентных минеральных концентратов ДВ региона, с использованием низкотемпературной плазмы, подтвержденный патентом на изобретение № 2016149703 РФ «Способ получения нанокарбида вольфрама».

2. Разработанный способ получения карбидов вольфрама из многокомпонентных минеральных концентратов использован также при получении карбидов титана из титансодержащих концентратов ДВ, что свидетельствует об универсальности подхода.

3. Разработанная комбинированная (математическая и имитационная) модель позволяет раскрыть основные закономерности последовательности процесса плазмохимического синтеза карбидов тугоплавких металлов при использовании в качестве исходного сырья многокомпонентные минеральные концентраты ДВ региона.

4. Физическая модель и созданная на её основе установка плазмохимического синтеза карбидов тугоплавких металлов, была успешно использована при проведении экспериментов, результаты которых подтвердили предположения автора о возможности получения карбидов WC и TiC из минерального сырья в

одну технологическую стадию, минуя подготовительные процессы по обогащению сырья, пиро-, гидрометаллургический передел.

Замечания по диссертационной работе

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

1. Выдвигаемая научная гипотеза (с. 7) не четко выделена во введении диссертационного исследования, что привело к её последующим уточнениям (с. 8, 23, 89).

2. На с. 13 выделен подзаголовок “Методология и методы исследования”, но методология работы, обобщённая методологическая схема работы не показаны, что привело автора к разработке ряда блок-схем и алгоритмов (рис. 2.1; 2.2; 2.5; 2.6).

3. При формулировке задач исследования и в выводах по результатам испытаний не сформулированы временные зависимости плазменного метода преобразования исходного сырья ДВ региона, хотя и были рассмотрены (например, стр. 63, 70, 78-82, 89, 144).

4. Используется термин «закалка» (с. 7, 88, 103, 107, 112, 114-115, 119, 123, 131, 145, 157-158), но при этом нет пояснений по изменению материала.

5. В выводах по главе 4 нечётко показано, является ли полученный сплав 2-х фазным, т.к. приведены и другие фазы.

6. Встречаются некоторые неточности по оформлению:

– в рисунках 3.3; 3.6; 3.10 не объяснены (либо не аппроксимированы) выпадающие точки кривых; на с. 111 ссылка на рис. 3.18 (надо на 3.20); на рис. 3.22 показан кристалл в форме икосаэдра (точнее: он подобен икосаэдру); на с. 132 ссылка на табл. 4.2 (надо на табл. 4.3). На некоторые рисунки ссылки по тексту приведены не перед, а после расположения рисунков.

– встречаются некоторые неточности изложения, опiski, например: титаномагнетитановые руды (с. 29), TiO_2 (вместо TiO_2 , с.45), красная кровавая соль (вместо “кровяная” с. 66), стереохимический анализ (вместо стехиометрический, с. 8, 116, 135, 140); поле плазмы (вероятно, потока плазмы: с. 3, 68, 70, 72, 75, 118, 123, 145, 157, либо температурном поле: с. 74, 88, 114, 158).

Однако, по нашему мнению, отмеченные замечания не дают какого-либо значительного снижения качества диссертационной работы, и не влияют на основные результаты научных исследований и выводов.

Оценка содержания работы

В общем, диссертационная работа Дениса Игоревича Балахонова написана технически грамотным языком (языком специалиста), стиль изложения – научный. Иллюстративный материал даёт наглядное представление об использованных методах и установленных закономерностях.

Заключение

С учётом проведённого автором анализа раскрывающего актуальность темы исследования, направления решения поставленных задач, научной обоснованности, оригинальности и новизны технологических разработок можно сделать вывод, 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 на современном научно-техническом уровне.

Считаю, что 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 учёной степени кандидата технических наук, в т.ч. п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого 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 её автор, Балахонов Денис Игоревич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении).

Официальный оппонент кандидат технических наук (05.16.09 Материаловедение), научный сотрудник Лаборатории функциональных материалов и покрытий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук

Леонид Алексеевич Коневцов

Дата: 19.12.2018

680042, Хабаровский край, г. Хабаровск,
ул. Тихоокеанская, 153.
Тел: 8-4212-226-956;
e-mail: konevts@narod.ru

Подпись к.т.н., Л.А. Коневцова заверяю:
Учёный секретарь
Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН:

Л.Л. Бару