

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института проблем химической
физики Российской академии наук



д.ф.м.н. профессор И. В. Ломоносов

« 15 » июля 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации «Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук» на диссертационную работу Константинова Александра Сергеевича

«СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования при получении длинномерных стержней и пластин из композиционных материалов на основе боридов титана»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертация Константинова А. С. посвящена исследованию закономерностей получения композиционных материалов (КМ) на основе боридов титана с однофазной и комплексной связками в условиях сочетания процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и сдвигового высокотемпературного деформирования, изучению механизмов фазо- и структурообразования КМ и отработке технологических режимов получения длинномерных стержней цилиндрической формы (диаметром 2-10 мм и длиной до 350 мм) и крупногабаритных пластин (размерами до 80x120x8 мм) из указанных материалов методами СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия.

Актуальность работы

Создание композиционных материалов с титановой матрицей и изделий из этих материалов является перспективным направлением развития науки и техники. Наполнение композиционных материалов частицами боридов титана

позволяет существенно повысить их твердость, износостойкость и другие физико-механические свойства. В настоящее время в качестве упрочняющей фазы для композиционных материалов на основе титана широко применяется монокборид титана, имеющий достаточно высокий модуль Юнга, высокую прочность, близкое к титану значение коэффициента термического расширения и высокую химическую стабильность по отношению к титановой матрице.

Материалы с комплексной структурой, содержащие монокборид титана, диборид титана и металлическую связку в различном массовом соотношении, используются в ракетно- и самолетостроении, в автомобильной промышленности, в качестве биологических имплантатов, а также в качестве твердых жаростойких и износостойких покрытий для изделий различного назначения. Создание металлокерамических материалов на основе Ti-B и конкретных изделий из них традиционными методами порошковой металлургии часто представляет весьма сложную задачу, решение которой требует больших энергозатрат.

Перспективным энергоэффективным методом в этом плане является метод СВС, обеспечивающий, как известно, получение высоких температур (до 6000 К) без использования дополнительных источников энергии. В связи с этим исследование возможности использования методов СВС, в частности, методов СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия, с точки зрения поиска и разработки новых ресурсо- и энергосберегающих технологий получения изделий из композиционных материалов на основе боридов титана является весьма актуальной задачей как с научной, так и с практической точки зрения.

Актуальность представленной работы подтверждается, в частности, успешным выполнением связанных с ней проектов и договоров: Грант Президента МК-3213.2017.8, грант РФФИ № 18-79-10254, гранты РФФИ № 17-38-50025, № 17-48-500553, № 16-38-00937, хоз. договор № 9110R398/856 с ООО «РУСАЛ ИТЦ».

Структура и общее содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Константинова А. С. изложена на 160 страницах машинописного текста, включая 106 рисунков и 22 таблицы. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения.

Диссертация содержит введение, пять глав, выводы, список цитируемой литературы, включающий 164 наименования, и приложения.

Во **введении** обсуждена актуальность темы диссертации, определены цели и задачи исследований, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения диссертации, выносимые на защиту.

В **первой** главе представлен обзор научной литературы, посвященный свойствам композиционных материалов на основе боридов титана и основным методам получения изделий из них. На основе обзора сделан вывод о перспективности проводимых научных исследований.

Во **второй** главе подробно описаны все объекты исследования и используемые методики.

В **третьей** главе описаны результаты изучения реологических характеристик и характеристик процесса горения исследуемых шихтовых смесей. Установлена стадийность процессов уплотнения изучаемых порошковых смесей. Приведены результаты экспериментов по определению зависимости температуры и скорости горения от дисперсности исходных компонентов и плотности шихтовой заготовки. Найдены оптимальные параметры шихтовых заготовок для дальнейшего использования при проведении СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия.

Четвертая глава посвящена изучению механизмов формования, фазо- и структурообразования материалов на основе боридов титана в условиях процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования. Как показали эксперименты, в условиях горения и последующего высокотемпературного сдвигового деформирования формирование материалов на основе $TiB-xTi$ возможно даже без наличия свободного титана в конечном материале. В работе показано, что в процессе фазо- и структурообразования образуется пластичный титан, который выполняет двоякую роль: 1 – является пластичной массой, обеспечивающей возможность сдвигового деформирования слоев, один относительно другого, 2 – вступает в реакцию с бором, образуя бориды титана. Для материалов на основе $TiB-xTi$ существует оптимальное содержание свободного титана (30-40 масс.%). при котором они обладают наилучшей способностью к формованию.

Пятая глава посвящена экспериментальному исследованию аспектов практического применения процессов горения в сочетании с высокотемпературным сдвиговым деформированием для получения длинномерных стержней и пластин из композиционных материалов на основе боридов титана с однофазной и комплексной связкой методами СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия. В результате оптимизации технологических режимов (времени задержки, скорости плунжера прессы и давления) и конструктивных параметров формирующей матрицы получены длинномерные стержни цилиндрической формы (диаметром 2-10 мм и длиной до 350 мм) и крупногабаритные пластины (размерами до 80×120×8 мм) из композиционных материалов на основе боридов титана с однофазной и комплексной связкой. В работе представлены результаты измерений физико-механических свойств полученных изделий. Была изготовлена опытная партия электродов, которая

была применена для нанесения защитных покрытий на детали режущих частей оборудования, используемого в сезонном покосе городских газонов.

Научная новизна полученных результатов

Можно выделить следующие новые, имеющие несомненную научную значимость результаты, полученные автором:

- впервые получены данные о деформировании порошковых материалов, служащих сырьём для СВС композитов на основе боридов титана с комплексной связкой при холодном одноосном сжатии; в широком диапазоне массовых соотношений исходных компонентов, дисперсности исходных компонентов, параметров исходной шихтовой заготовки определены реологические характеристики порошковых материалов;
- впервые изучены процессы фазообразования, структурообразования и формования композиционных материалов на основе боридов титана, полученных методом СВС в условиях высокотемпературного деформирования, при изменении количества однофазной или комплексной металлической связки, технологических и конструкционных параметров процессов СВС-экструзии и СВС-односного сжатия со свободными границами; установлено, что высокотемпературное деформирование приводит к ориентации вискеро-моноборида титана (TiB) вдоль направления течения материала, снижению пористости и улучшению физико-механических свойств;
- впервые исследована формуемость композиционных материалов на основе боридов титана с комплексной связкой в зависимости от массового соотношения и дисперсности исходных компонентов; установлено, что зависимость степени деформации синтезированного материала от содержания и состава связки имеет немонотонный характер, обусловленный конкурентным влиянием увеличения содержания жидкой фазы и уменьшением температуры за счет расходования тепла химической реакции на нагревание связки при росте содержания последней.
- впервые установлено, что при использовании электродов на основе боридов титана, полученных методом СВС-экструзии, при электродуговой наплавке в атмосфере азота формируется эвтектика TiB_2-TiN с размерами зерна 200-300 нм, а наплавленный слой состоит из двух зон. Длина эвтектических колонн поверхностного слоя составляет 70-120 мкм. Эвтектические колонны второго слоя имеют длину до 350 мкм и, в соответствии с направлением теплоотвода, направлены перпендикулярно подложке.

Полученные результаты углубляют и развивают физические представления о структурообразовании и формовании композиционных

материалов на основе боридов титана, полученных методом СВС в условиях высокотемпературного деформирования. Расширение этой области знания позволит раскрыть возможности предложенных методов для получения новых материалов с заданными физико-механическими свойствами и изделий из них.

Достоверность результатов работы обеспечена тем, что все экспериментальные данные по исследованию закономерностей горения, микроструктуры и физико-механических свойств синтезированных материалов и готовых изделий на их основе получены с использованием современных, взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик, обеспечивающих высокую точность и хорошую воспроизводимость.

Практическая ценность результатов состоит в том, что в диссертационной работе Константинова А. С. описан полный технологический цикл - от синтеза композиционных материалов до практического применения изделий. Результаты проведенных научных исследований по упрочнению режущих частей оборудования, используемого в сезонном покосе городских газонов, были внедрены в Муниципальном бюджетном учреждении «Служба благоустройства» г.о. Черноголовка. Получен акт о проведенных испытаниях такого оборудования с упрочненными режущими кромками, в котором отмечается существенное повышение износостойкости режущих поверхностей ножей косилок, что позволило значительно повысить качество выполнения работы (за счет продолжительного сохранения угла заточки рабочей поверхности ножей), рабочий ресурс и интервалы замены режущих ножей. Это, в свою очередь, позволило существенно снизить объемы их закупок.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Полученные в диссертационной работе результаты представляют несомненный интерес для специалистов, занимающихся проблемами создания новых композиционных металлокерамических материалов, и могут найти применение при дальнейшем изучении процессов получения композиционных материалов и изделий на их основе в условиях сочетания горения в режиме СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования. Результаты проведенного исследования могут быть использованы в ООО «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр», ИМЕТ РАН, НИТУ «МИСиС» и других научных, образовательных и производственных организациях.

Внедрение разработанных методик в промышленном масштабе позволит организовать изготовление изделий из композиционных материалов на основе боридов титана, в частности, электродов и мишеней на их основе для

магнетронного напыления защитных покрытий на детали, используемые в различных отраслях промышленности.

Замечания по диссертации

По тексту диссертации и автореферата можно сделать следующие замечания:

1. В диссертации отсутствует список принятых обозначений и сокращений.
2. Автор не уточнил причины возникновения текстурированности получаемых материалов.
3. Остаётся открытым вопрос о подтверждении масштабируемости разрабатываемой автором диссертации технологии. Обоснование, приведенное в п. 5.1.2. диссертации, служит лишь иллюстрацией того, что достижимая длина стержней растёт с увеличением доли связующего для стержней различного диаметра.
4. При исследовании реологического поведения при холодном одноосном сжатии диссертант указал конечный фазовый состав продуктов после СВС, а следовало бы указать исходные соотношения компонентов шихтовой смеси. В автореферате автор также пишет об исследовании «деформирования порошковых материалов на основе боридов титана с комплексной связкой при холодном одноосном сжатии», хотя порошки ещё не содержат боридов титана.
5. Не обсуждены в диссертации вопросы о том, какое влияние оказывает газ, содержащийся в поровых пространствах исходного образца, на температуру горения и фазовый состав продуктов синтеза, а также каким образом обеспечивается истечение газа при СВС и сжатии реакционной смеси.
6. На с. 67 приведено терминологически неверное выражение: «Если на материал в этот момент воздействовать сдвиговым деформированием...», (действует напряжение).
7. Неверно утверждение, сформулированное на с. 83, о том, что при течении через фильеру с раствором 180° «синтезированный материал практически не подвергается сдвиговому деформированию».
8. Какое отношение к обсуждению величины удельного электросопротивления на с. 102 имеет фраза: «кристаллическая решетка TiB₂ меньше подвержена тепловым колебаниям, чем решетка металлической связки».
9. В автореферате и Диссертации допущен ряд ошибок:
 - в автореферате в подписи к рис. 1 написано: «Диаграммы «время - давление» порошковых смесей, тогда как на рисунке приведены диаграммы «деформация - давление»;
 - в Диссертации при обсуждении данных по пределу прочности ошибочно приведена ссылка на табл. 14 вместо табл. 16 (с. 103);

10. Имеются случаи неправильного употребления слов и грамматически неверных конструкций:

- «... и увеличению физико-механических свойств» (с. 8);
- «Моноборид более ближе к титану...» (с. 14);
- «Качество получаемых изделий складывается из множества факторов...» (с. 25);
- «Зная время и расстояние между термопарами, рассчитывалась скорость» (с. 58);
- «Повышая долю свободного титана в материале, увеличивается степень деформации...» (с. 73)

и другие.

Заключение

Перечисленные выше замечания не носят принципиального характера, не снижают её научную и практическую ценность и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы Константинова А. С..

Выводы диссертации являются полными, логичными и вполне обоснованными. Автореферат соответствует представленной диссертационной работе и отражает ее содержание.

Основное содержание диссертационной работы достаточно подробно отражено в десяти статьях, опубликованных в реферируемых научных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science и входящих в перечень ВАК, в том числе в 2-х статьях, опубликованных в журналах Q1. Константинов А. С. является соавтором 2-х заявок на патенты.

Материалы диссертации прошли апробацию на 2 международных и 15 всероссийских конференциях.

Диссертация Константинова А. С. «СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования при получении длинномерных стержней и пластин из композиционных материалов на основе боридов титана» представляет собой законченную, выполненную на высоком научном и методическом уровне научно-исследовательскую работу, которая по актуальности поставленных задач, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов, степени обоснованности выводов и рекомендаций, объёму выполненных исследований и уровню статей, опубликованных в открытой печати, полностью соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемых ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор, **Константинов Александр Сергеевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Доклад Константинова А. С. по материалам диссертационной работы на тему «СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования при получении длинномерных стержней и пластин из композиционных материалов на основе боридов титана» заслушан на совместном заседании Секции №1 Ученого совета ИПХФ РАН и семинара "Макрокинетика и процессы горения" (протокол №4 от 9 апреля 2021 г), на котором присутствовали 28 чел., в том числе 9 докторов и 15 кандидатов наук.

Отзыв подготовлен ведущим научным сотрудником Лаборатории технологического горения ИПХФ РАН, к.ф.-м.н. Полианчиком Евгением Викторовичем и единогласно одобрен решением Секции №1 Ученого совета ИПХФ РАН (всего членов Секции – 19 человек, присутствовали – 12 человек, результаты голосования: «за» - 12 человек, «против» - нет, «воздержались» - нет).

Председатель Секции №1
Ученого совета ИПХФ РАН
д.т.н., профессор

Л. С. Яновский

Ведущий научный сотрудник
ИПХФ РАН, к.ф.-м.н.

Е. В. Полианчик