

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Жидович Александры Олеговны
«СВС – экструзия электродов из тугоплавких материалов на основе диборида титана и их применение для получения защитных покрытий методом электродуговой наплавки», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

На защиту представлена диссертационная работа, текст которой содержит 139 страниц, включающих 9 таблиц, 60 рисунков и 118 литературных источников. Структура диссертации включает введение, 5 глав, список использованных источников и Приложения. Кроме того, представлен автореферат на 22 страницах, включая список из пяти публикаций и патент с участием автора по теме диссертационной работы и входящих в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК. Во введении охарактеризована актуальность темы работы, представлены ее цель и задачи, сформулированы ее научная новизна, практическая значимость результатов, выносимые на защиту основные положения, соответствие содержания работы паспорту специальности, по которой она выносится к защите, описана апробация работы, аргументирована достоверность полученных в ней результатов, дана информация о публикациях по теме работы и о личном вкладе автора.

Сформулированная в диссертации цель работы – исследование процессов СВС – экструзии и электродуговой наплавки для получения тугоплавких наплавочных электродов с упрочняющими частицами диборида титана и их применение для создания защитных покрытий.

Актуальность темы работы

Актуальность темы работы определяется в первую очередь непрерывно возрастающими потребностями в новых функциональных материалах и изделиях из них для широкого круга технических применений, обладающих высокими прочностью и антикоррозионной стойкостью. С другой стороны, обостряющиеся проблемы энергетики и экологии требуют создания

технологий указанных функциональных материалов, минимизирующих энергетические затраты, экологический вред и расход материалов при их производстве. Для решения этих проблем исследуемые в данной диссертации СВС – процессы имеют особые перспективы по сравнению с традиционными технологиями, т.к. они не требуют высокотемпературных нагревов от внешних источников, практически не выделяют загрязняющих атмосферу парниковых газов и сводят к минимуму отходы используемых конструкционных материалов. Кроме того, тема работы имеет и фундаментальное значение для генерации новых знаний о свойствах конденсированных сред в особых условиях, включающих высокоскоростную деформационную динамику твердых тел при высоких локальных градиентах температуры, фазового и химического составов, поведение нового вида магнитных жидкостей из высокотемпературных расплавов с высокими концентрациями магнитных атомов кобальта и железа, а также наличие в составах покрытий большого числа разных химических элементов, что характерно для активно исследуемых сейчас высокоэнтропийных сплавов, проявляющих в тех или иных ситуациях качественно новые свойства.

Содержание работы

В главе 1 содержится обстоятельный анализ научных публикаций по технологиям нанесения и свойствам защитных и упрочняющих покрытий на металлические изделия. Подробно проанализированы влияние значительного количества химических элементов, вводимых в состав покрытий, на структуру образующихся фаз и влияние этих фаз на эксплуатационные характеристики покрытий. Особое внимание уделено основным методикам, которые использованы в данной диссертации: электродуговой наплавки покрытий, а также СВС – металлургии и СВС – экструзии, применяющихся для изготовления наплавочных электродов. На основе проведенного анализа сформулированы конкретные задачи по достижению цели диссертационной работы.

В главе 2 описаны материалы и экспериментальные методики, использованные при выполнении сформулированных в главе 1 задач работы.

На основании помещенного в главе 1 обзора литературы в качестве базовых материалов для изготовления электродов для наплавки покрытий на изделия из стали использованы титан, кобальт и бор. Достаточно подробно аргументируются роли каждого из указанных веществ в исследуемых процессах. По литературным данным констатирована определяющая роль диборида титана TiB_2 в достижении необходимых уровней прочности и износостойкости покрытий. Так как моноборид титана TiB такого упрочняющего действия не проявляет, а, с другой стороны, чрезмерное количество микровключений диборида титана заметно снижает пластичность сплавов с его участием, сильно затрудняя процесс экструзии, аналитическим путем было определено оптимально процентное содержание титана, бора и кобальта в исходном сырье. Кобальт в данном случае выполняет функции связующего для микрочастиц диборида титана и одновременно способствует антикоррозионной защите покрытия. Кроме того, многочисленные литературные источники указывают на важную роль кобальта в осуществлении прочной связи между наплавляемым покрытием и поверхностью стальной детали – одного из главных факторов износостойкости покрытия. В качестве комментария к этому факту можно обратить внимание на особые ферромагнитные свойства кобальта. В технологиях нанесения упрочняющих покрытий активно используются три ферромагнитных материала – железо (Fe), никель (Ni) и кобальт (Co). Но разница между температурами плавления и ферромагнитного упорядочения (точки Кюри) и железа, и никеля составляет около 1000 градусов, в то время как для кобальта эта разница – всего лишь 300 градусов. Близость точек Кюри и плавления в случае кобальта означает, что ферромагнитное упорядочение происходит, когда коэффициенты самодиффузии кобальта достаточно велики для того, чтобы активизация в точке Кюри магнитных взаимодействий была способна вызвать интенсивные перемещения атомов кобальта для минимизации внутренней энергии. Не исключено, что этот фактор играет определяющую роль в достижении особой прочности сцепления кобальтсодержащих покрытий с поверхностями стальных изделий.

При описании примененных диссертантом тринадцати экспериментальных методик (подготовка исходных материалов, СВС – синтез, СВС – экструзия, исследования полученных образцов, наплавка покрытий и их исследования) особый интерес вызывают приемы определения скорости волны горения при разных вариациях характеристик исходного материала, изучения зависимости хода СВС – экструзии от времени задержки между прекращением горения и началом экструзии и рентгенодифракционных исследований динамики фазовых превращений в образцах при СВС – синтезе. Во всех этих методиках было достигнуто уникальное временное разрешение (0,1 секунды). Столь изящные эксперименты позволили получить серию впечатляющих новых результатов, важных как для углубленного понимания происходящих СВС – процессов, так и для высокого уровня оптимизации разрабатываемых на этой основе технологий.

Глава 3 посвящена исследованиям процессов СВС – синтеза и СВС – экструзии сплавов и электродов из композиций Ti-Co-B. Измерены зависимости температуры СВС от дисперсности и пористости прессованных исходных композиций, влияние на структуру и выход экструдированных электродов времени задержки экструзии после окончания СВС – горения, давления при экструдировании, скорости нагружающего пуансона. Определены оптимальные параметры режимов горения и экструзии. Обнаружен аномально узкий интервал времени задержки в районе 4,4 секунды, при котором формируются электроды достаточной длины с однородной структурой. При отклонениях времени задержки в сторону как увеличения, так и уменьшения на величины менее секунды качество и продуктивность экструзии резко падают. Обращает на себя внимание образование при СВС – синтезе новой фазы $Ti_3Co_{20}B_6$, где атомарная концентрация кобальта повышена почти на порядок по сравнению с исходной композицией $Ti+2B+0,9Co$. В порядке обсуждения можно предположить, что столь сильное концентрирование вызвано сильным магнитным взаимодействием между атомами кобальта, который при температуре всего на 300 К (или на 20 %) ниже точки плавления проходит ферромагнитное

упорядочение. При подтверждении версии о магнитных взаимодействиях для регулирования процесса и результатов СВС – синтеза и СВС – экструзии указанных материалов можно было бы пользоваться еще одним управляющим параметром в виде магнитного поля.

В главах 4 и 5 представлены исследования процессов и результатов нанесения покрытий электродуговой наплавкой при помощи разработанных в диссертации электродов на основе системы титан-кобальт-бор в сравнении с использованием электродов, известных ранее (глава 4 – на сталь 3, глава 5 – на сталь 45) и установлены определенные преимущества новых электродов. Измерены пространственные распределения фазового состава и микротвердости в зависимости от расстояния до поверхности покрытия и трибологические характеристики покрытий.

Привлекает внимание помещенная в конце главы 5 информация о практическом внедрении разработанных технологий в виде нанесения упрочняющих покрытий на зубья ковша экскаватора, что привело к увеличению их рабочего ресурса почти втрое.

В заключительной части диссертации помещены перечень основных результатов и список публикаций автора по теме работы.

На мой взгляд, среди главных результатов диссертационной работы можно было бы выделить следующие:

На основе многосторонних исследований зависимостей процессов и результатов СВС – синтеза и СВС – экструзии функциональных изделий из композиций титан-кобальт-бор от характера исходного сырья параметров его обработки были разработаны оптимизированные технологии новых видов улучшенных наплавочных электродов и формирования с их помощью защитных и упрочняющих покрытий на изделия из нескольких видов сталей. Опытнo-промышленное апробирование этих технологий реальной практикой подтвердило их эксплуатационные, экономические и экологические преимущества.

В процессе выполнения работы был обнаружен ряд новых экспериментальных фактов, углубляющих понимание не только процессов

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, но и более широкого круга вопросов скоростных структурных преобразований неравновесных систем сложных составов. Среди этих фактов – обнаружение аномально узкого интервала параметров СВС – экструзии, в котором возможно экспрессное формирование изделий с заданными геометрией и структурой, сверхбыстрая динамика структурных превращений с образованием фаз, многократно концентрирующих атомы кобальта, интенсивное встречное взаимопроникновение кобальта из наплавляемых покрытий и железа из стальной основы.

Несмотря на множество достоинств оппонируемой диссертации следует сделать несколько замечаний:

1) В тексте диссертации присутствуют некоторые недочеты в оформлении представляемой информации, которые затрудняют ее понимание. Такая ситуация возникает, например, при чтении разделов 2.6 и 3.1.3, посвященных изучению формуемости СВС – материалов. В формуле 4 (раздел 2.6), связывающей площадь поперечного сечения образца приблизительно круглой геометрии с его усредненным диаметром, не указана вторая степень у скобки со средним диаметром образца. Это, вероятно, просто опечатка, а при реальном расчете степени деформации диаметр, как и положено, возводился в квадрат. В разделе 3.1.3, где приведены экспериментальные данные о зависимости формуемости от времени задержки, не указаны параметры процесса деформирования (сжимающее усилие, скорость и продолжительность деформирования), а они, вообще говоря, могут сильно влиять на величину формуемости. При этом на рис. 20 не указаны погрешности экспериментов, а соответствующая формуемости кривая просто соединяет экспериментальные точки и содержит поэтому несколько трудно объяснимых перегибов. Между тем погрешности измерений длины образцов и, соответственно, степени деформации, судя по графикам на рис. 28 и 29, никак не меньше 5 %. С их учетом через точки на рис. 20 можно было бы провести гораздо более гладкую кривую или вообще прямую (пользуясь методом наименьших квадратов).

2) Кроме графика рис. 20 и некоторые другие экспериментальные кривые (рис. 16, 23, 28) построены без учета погрешностей экспериментов путем простого соединения точек и поэтому содержат особенности типа изломов или перегибов, вряд ли отражающих какие-либо объективные процессы. Построение более гладких кривых лучше бы соответствовало реальной картине. Например, участки кривых на рис. 28а и 28б, построенных соединением экспериментальных точек отрезками прямых, при временах задержки больше 4,4 секунд выглядят противоречащими друг другу: длины L экструдированной части образцов равны нулю, в то время как экструдированные массы (которые, казалось бы, должны им соответствовать) в тех же опытах явно не нулевые.

3) Приведенный в диссертации факт уменьшения длины экструдированной части образца при увеличении радиуса формующей части трактуется автором как результат возрастания скорости теплоотвода за счет увеличения площади контакта горячего образца с холодной матрицей. Эта трактовка вызывает сомнения, т.к. площадь контакта и скорость теплоотвода возрастают пропорционально первой степени радиуса, но при этом объем экструдированной части и соответствующее ему теплосодержание увеличивается пропорционально квадрату радиуса и растет быстрее. Поэтому отношение теплосодержания к скорости теплоотвода и соответствующее время остывания образца до температуры потери пластичности в этом случае должно не уменьшаться, а, наоборот, увеличиваться. Для трактовки уменьшения длины, на наш взгляд, лучше подошло бы уменьшение интенсивности локального деформирования образца при введении его в более широкий формующий канал, которое приводит к снижению по этой причине локального деформационного тепловыделения, происходящего при экструдировании, и соответствующему ускорению остывания образца.

4) Одним из впечатляющих результатов физического плана является образование при СВС – превращениях исходной смеси титан-кобальт-бор локальных зон с существенно повышенным содержанием кобальта $Ti_3Co_{20}B_6$, свидетельствующее о его интенсивном концентрировании. На один атом

титана в этой композиции приходится более шести атомов кобальта, хотя в исходном сырье их концентрации приблизительно одинаковы. Автор ограничивается констатацией обнаруженного факта и описанием последующего растворения этой фазы в процессе наплавки. Между тем столь сильное концентрирование атомов кобальта заслуживает более внимательного анализа – например, для углубления представлений об особенностях микромеханизмов экспрессного формирования новых фаз на основе кобальта при СВС – процессе с участием магнитных связей между этими атомами. Кроме того, взаимодействия магнитной природы между атомами кобальта и железа могут играть существенную роль при взаимопроникновении наплавляемого материала с высоким содержанием кобальта и стальной подложки, что вносит серьезный положительный вклад в износостойкость изделий из стали с такого рода покрытиями.

Заключение

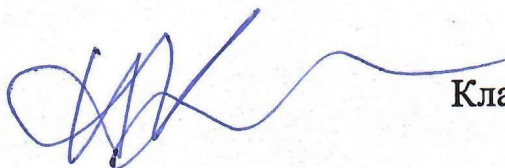
Представленные замечания ни в коей мере не носят негативного характера, направлены на совершенствование методологии будущих работ по этим безусловно перспективным исследованиям и не снижают значимости оппонируемой диссертации.

Учитывая актуальность темы, научную новизну и практическое значение представленных результатов, считаю, что диссертационная работа Жидович Александры Олеговны «СВС–экструзия электродов из тугоплавких материалов на основе диборида титана и их применение для получения защитных покрытий методом электродуговой наплавки» является законченным исследованием, имеющим высокую научную и техническую значимость. На этом основании работа соответствует п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Жидович Александра Олеговна заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Кандидат физико-математических наук (01.04.07 - Физика твердого тела),
доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории квантовых кристаллов
ИФТТ РАН.

« 10 » ноября 2022 г.



Классен Н.В.

Подпись Классена Н.В.

ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь ИФТТ РАН

к.ф.-м.н.



Терещенко А.Н.

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук
(ИФТТ РАН)

Адрес: 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2, ИФТТ РАН

Тел. 7 (903) 716-16-31, e-mail: klassen@issp.ac.ru