

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Бажина Павла Михайловича
«САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ В УСЛОВИЯХ СДВИГОВОГО
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ НА
ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ»,
представленную на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и
композиционные материалы

Актуальность темы диссертационной работы

Открытый академиком А.Г. Мержановым и профессорами И.П. Боровинской и В.М. Шкиро процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) открыл большие возможности получения тугоплавких соединений, материалов и изделий на их основе простым энергосберегающим способом за счет собственного тепловыделения химических реакций горения порошковых систем и достижения очень высоких температур в простом малогабаритном оборудовании. В настоящее время разработано около 100 разновидностей СВС, объединенных согласно классификации А.Г. Мержанова в 6 технологических типов. Среди них видное место занимают технологии силового СВС-компактирования, когда не успевший остыть пористый продукт горения подвергают уплотнению до беспористого состояния, часто, в виде изделия заданной формы. С утилитарной целью получения длинномерных изделий из хрупких и труднодеформируемых тугоплавких материалов (твердосплавных и керамических) был разработан метод СВС-экструзии, основанный на придании синтезированным продуктам горения заданной формы и размеров путем продавливания их через формующую матрицу. Метод СВС-экструзии сочетает процесс горения экзотермической смеси исходных порошков и сдвиговое деформирование горячих продуктов синтеза, что обеспечивает и синтез материала, и получение изделия в одной простой установке за непродолжительное время в отсутствие энергозатрат на внешний нагрев заготовки. Здесь используется способность плохо прессуемых и плохо спекаемых в холодном состоянии тугоплавких материалов пластически деформироваться при очень высоких температурах СВС и сравнительно невысоких давлениях, то есть отсутствует необходимость создания сверхвысоких давлений для деформирования тугоплавких материалов и использования дорогого громоздкого оборудования для этого.

Но практическое использование и реализация всех положительных достоинств метода СВС-экструзии, его дальнейшее развитие и расширение областей применения были затруднены тем, что закономерности структурообразования и формования изделий из порошков тугоплавких соединений в условиях процессов горения и высокотемпературного деформирования были мало изучены. Необходимо было провести исследование фундаментальных и прикладных аспектов практического использования процессов сдвигового высокотемпературного деформирования в процессах СВС, научиться управлять технологическими процессами горения в сочетании с высокотемпературным сдвиговым деформированием продуктов горения с целью изготовления изделий с заданной структурой и свойствами. Диссертация Бажина П.М. посвящена разработке научных и технологических основ процессов СВС в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования для получения композиционных материалов и изделий на основе тугоплавких соединений с заданными функциональными характеристиками для нужд различных отраслей промышленности. В связи с вышесказанным актуальность работы Бажина П.М. не вызывает сомнения.

Новизна исследований и полученных результатов

В первой главе диссертации рассмотрены основные современные направления получения компактных композиционных и керамических материалов, которые используют процессы деформирования. Выявлены основные преимущества, недостатки и области применения каждого способа. Показано, что практическое использование процессов СВС можно подразделить на два направления: получение порошков и получение готовых изделий в одну технологическую стадию. Впервые разработан реологический подход для изучения особенностей деформирования при одноосном холодном прессовании порошков. Изучены реологические характеристики порошковых материалов в зависимости от скорости деформирования, дисперсности и исходного состава для следующих составов: $Ti+C+Ni$, $Ti+B$, $Ti+2B$, $TiO_2+C+B+Al+Zr$, $Mo+MoO_3+Si+Al$, $Mo+MoO_3+Si+Al+Ti$, установлены рациональные интервалы давлений, обеспечивающие заданные значения плотности шихтовых заготовок из одного опыта. На основе математических моделей проведено численное исследование процессов сдвигового высокотемпературного деформирования в условиях СВС-экструзии металлокерамических материалов. Установлено влияние технологических параметров процесса СВС-экструзии (время задержки, скорость плунжера пресса, давление прессования) на длину

экструдированных стержней, выявлено конкурентное влияние механического воздействия на синтезированный материал и его уплотнение. Показана хорошая согласованность полученных теоретических и экспериментальных результатов, отклонение в среднем составило 5-10 %. Проведенные исследования показали, что за счет регулирования процессами горения исходных компонентов в сочетании со сдвиговым высокотемпературным деформированием в условиях СВС-экструзии, а также выбором исходных компонентов и условиями охлаждения синтезируемого материала возможно получение материала с наноразмерной структурой. Установлено, что при СВС-экструзии образуются наиболее благоприятные температурные и механические условия для образования МАХ-фаз. При этом сдвиговое высокотемпературное деформирование материала при СВС-экструзии способствует более полному взаимодействию карбидных и интерметаллидных структурных составляющих за счет дополнительного механического перемешивания в процессе экструзии синтезированного материала через формующую матрицу с более полным образованием МАХ-фазы. Впервые выявлено различие в действии объемного сжатия продуктов горения при СВС-прессовании и высокотемпературного сдвигового деформирования (СВС-экструзия, свободное СВС-сжатие) на структуру и свойства полученного материала. Установлено, что сдвиговые нагрузки приводят к уменьшению размера структурных составляющих в 2-5 раз, снижению пористости материала до 2% и увеличению физико-механических характеристик.

Вторая глава посвящена решению современных задач развития СВС-экструзии для получения материалов на основе МАХ-фазы, керамических материалов с наноразмерной структурой, интерметаллидов, материалов группы СТИМ и др. С целью повышения производительности СВС-экструзии и функциональных возможностей, а также улучшения качества получаемых изделий было усовершенствовано оборудование, разработаны новые экспериментальные схемы, реализующие многоступенчатое обжигание синтезированного материала, созданы новые технологические устройства. Показано, что за счет увеличения степени деформации синтезированного материала происходит измельчение твердосплавных зерен, увеличение однородности в материале, уменьшение распределения зерен по размерам, в результате чего материал упрочняется. Впервые разработан подход, позволяющий получать материалы с наноразмерными структурными составляющими из порошков исходных реагентов с микронными размерами в одну технологическую стадию за десятки секунд. Разработаны рациональные технологические и конструкционные параметры метода СВС-

экструзии для получения длинномерных образцов диаметрами 1-10 мм и длиной до 450 мм без осевых искривлений и дефектной поверхности. Нарботаны опытные партии из более 50 различного состава новых материалов на основе керамических материалов с наноразмерной структурой, МАХ-фаз состава Ti-Al-C, карбидов, боридов и др.

В третьей главе представлены результаты исследования впервые предложенного метода свободного СВС-сжатия, который инвариантен к используемому технологическому оборудованию, и его применения для изучения формуемости СВС-материалов. Введено определение критерия формуемости СВС-материала, как характеристики самого процесса. Показано, что способностью к формованию СВС-материалов возможно управлять исходным составом и технологическими параметрами самого процесса высокотемпературного сдвигового деформирования синтезируемого материала в реализуемых условиях горения. Впервые разработаны принципы и приемы получения крупногабаритных изделий из композитных керамических материалов в условиях метода свободного СВС-сжатия, реализующего сдвиговое высокотемпературное деформирование при использовании гидравлических прессов с малыми усилиями (менее 50 МПа). Получены крупногабаритные плиты, пластины на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C, материалов группы СТИМ, керамических материалов с наноразмерной структурой, интерметаллидов. Изучена структура, физико-механические и эксплуатационные характеристики изделий из указанных материалов. Показана перспективность применения метода свободного СВС-сжатия для получения макрослойных композиционных материалов и покрытий на основе МАХ-фазы и интерметаллидов.

В четвертой главе представлены результаты изучения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в условиях воздействия давления со сдвигом для получения порошков (метода СВС-измельчения). Продолжено исследование в реакторе непрерывного воздействия на продукты горения и предложен новый реактор ограниченного воздействия. Метод СВС-измельчения позволяет реализовать в одной установке синтез тугоплавких материалов и их измельчение в одном технологическом цикле. Установлено влияние давления со сдвигом на свойства и качество синтезированных порошков на основе TiC, TiB, TiB₂, MoSi₂. Показано, что, прикладывая сдвиговые нагрузки к еще несформированному материалу при синтезе, возможно существенным образом влиять на размер зерна, снижая его до 15-20 раз, изменять морфологию агломерированных частиц.

В пятой главе представлены результаты практического приложения разработанных материалов и изделий. Нарботаны опытные партии из более 50 различных составов новых материалов: СВС-электроды, полученные методом СВС-экструзии для электроискрового легирования (ЭИЛ) и электродуговой наплавки (ЭДН), на основе керамических материалов с наноразмерной структурой, МАХ-фаз состава Ti-Al-C, карбидов, боридов и других; аноды для электрохимических производств, полученные методами СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия; полученные методом СВС-измельчения порошковые материалы на основе $MoSi_2$, TiC, TiB, TiB_2 для их дальнейшего практического использования при создании жаростойких композиционных материалов и при магнитно-абразивной обработке. Изучены закономерности формирования легированных и наплавленных слоев полученными методом СВС-экструзии электродами при ЭИЛ и ЭДН. Установлено, что использование СВС-электродов в процессе нанесения методом ЭИЛ позволяет получать покрытия толщиной от 5 до 200 мкм, сплошностью до 100%, чистотой поверхности - от Rz 100 до Ra 6,3, высокой твердостью (10 - 30 ГПа). Установлено, что нанесенный методом ЭДН наплавленный слой содержит до 80 масс.% карбидной фазы TiC с твердостью до 60 HRC. При этом микротвердость поверхности металлической основы увеличивается в 4,5 - 5 раза. Испытания деталей с защитными покрытиями в производственных и полевых условиях показали увеличение их срока службы в 1,5 - 4 раза. Показана принципиальная возможность использования метода внутренней кристаллизации для получения композитов с молибденовой матрицей и силицидными волокнами при использовании порошков, полученных методом СВС-измельчения. Разработанные композиты характеризуются высокими величинами крипостойкости при температурах до 1400°C. Разработан новый состав магнитно-абразивных порошков на основе диборида титана с диборид кобальтовой матрицей, обладающих повышенными характеристиками абразивной составляющей (твердость HV 3000 кг/мм²) и матрицы (HV 1145 кг/мм²) по сравнению с имеющимися аналогами (HV 650 кг/мм²).

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения, выводов и заключения соискателя, сформулированных в диссертации

Достоверность результатов, научных положений и выводов, полученных в работе, подтверждается физическим обоснованием проведённых экспериментов, использованием высокоточного современного оборудования для исследования процессов СВС, структуры и свойств синтезированных

материалов, воспроизводимостью экспериментальных данных, соответствием полученных экспериментальных данных результатам проведенных теоретических расчетов, качественным и количественным соответствием результатам других авторов, использованием математического и статистического анализа экспериментальных данных, положительными результатами практического приложения разработанных материалов и изделий.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертации

Значимость для науки определяется тем, что изучены закономерности и особенности реологического поведения СВС-материалов в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования, установлены различные механизмы влияния давления со сдвигом на процессы структурообразования; выявлены закономерности формования, фазо- и структурообразования композиционных и керамических материалов, в том числе с наноразмерной структурой, в различных процессах, реализующих условия сочетания горения и высокотемпературного сдвигового деформирования: СВС-экструзия, свободное СВС-сжатие, СВС-измельчение; на основе известных математических моделей исследованы процессы деформирования порошковых систем с численным анализом плотности, скорости горения, температуры и напряженно-деформированного состояния материала в зависимости от давления, а также от начального распределения температуры и плотности по объему образца.

Значимость для практики определяется тем, что усовершенствованы известные и созданы новые способы реализации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования для получения композиционных материалов и изделий на основе тугоплавких соединений (СВС-экструзия, свободное СВС-сжатие, СВС-измельчение); разработаны принципы и приемы управления ключевыми технологическими параметрами процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов горения для получения крупногабаритных изделий с заданной структурой и свойствами; установлена роль технологических и конструкционных параметров процесса на формирование структуры и свойств материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C, керамических материалов с наноразмерной структурой, материалов группы СТИМ, интерметаллидов; наработаны опытные партии и показана возможность и перспективность применения электродов для электроискрового легирования и сварочных электродов для электродуговой

наплавки из широкой гаммы композиционных материалов, электродов для электролиза цветных алюминия, порошковых материалов для их дальнейшего практического использования при создании жаростойких композиционных материалов и магнитно-абразивных материалов.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научной печати

По теме диссертации опубликовано 124 печатных работы, в числе которых 70 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 21 статья в англоязычных журналах из баз данных Web of Science и Scopus, 10 патентов, 2 учебных пособия с грифом УМО, 2 главы в коллективных монографиях. Названия и содержание этих публикаций показывают, что основные результаты диссертации опубликованы в научной печати.

Недостатки по содержанию диссертации

Наряду с несомненными достоинствами диссертации, по ее содержанию следует отметить следующие недостатки:

1. При описании методов интенсивной пластической деформации на страницах 28-32 и 220 отмечается Бриджмен как создатель метода кручения под высоким давлением и его Нобелевская премия, но не отмечается, что создателем метода равноканального углового прессования (РКУП) является советский профессор В.М. Сегал и нет ссылок на его работы, в том числе докторскую диссертацию 1974 года.
2. При описании работ первого этапа развития СВС-экструзии в ИСМАН в 80-90-е годы на страницах 32-38 диссертации перечисляются участники этих работ во главе с А.Г. Мержановым и А.М. Столиным, но почему-то не называется А.В. Майзелия и нет ссылок на его публикации, которые имеют прямое отношение к рассматриваемой диссертации П.М. Бажина. А.В. Майзелия опубликовал в Докладах РАН в 1995 году статью «СВС-измельчение / авторы: А.Г. Мержанов, А.М. Столиным, А.В. Майзелия», в 1996-1997 годах три статьи на эту тему в Международном журнале СВС (Int. J. SHS), а в 1996 году защитил в ИСМАН кандидатскую диссертацию на тему «СВС-измельчение тугоплавких бескислородных соединений металлов (на примере карбида титана)» (Научные руководители А.М. Столин и В.В. Барзыкин.) В этой диссертации предлагался и исследовался новый на тот период способ получения порошков тугоплавких бескислородных материалов, названный СВС-измельчением, который включал в себя синтез материала в волне горения и измельчение его путем сдвигового деформирования, и приводилась конструкция экспериментальной установки,

которая воспроизведена на рисунке 160 рассматриваемой диссертации П.М. Бажина и названа здесь реактором открытого типа.

3. На страницах 123-124 диссертации описывается и на рисунке 168 приводится схема эксперимента по СВС-экструзии смеси порошков Ni и Al в стехиометрическом соотношении для получения материалов на основе интерметаллидов Ni-Al. Так как при помощи вольфрамовой спирали (напряжение 40-60В) поджечь шихтовую заготовку Ni-Al не удавалось, то «была использована «химическая печь» из исходных порошковых компонент титана, сажи и никеля (масс. %: 56Ti+14C+30Co), которая обладает более высокими экзотермическими свойствами. «Химическая печь» представляла собой спрессованный цилиндрический образец диаметром 28 мм, высотой 10 мм и относительной плотностью 0,56. При использовании данной схемы стало возможным инициировать горение в режиме СВС в интерметаллидной системе.» Здесь два замечания. Первое – использование термина «химическая печь» здесь не совсем правомерно, так как «химическая печь» обычно используется для подогрева всего объема СВС-шихты и окружает этот объем со всех сторон. Здесь более правильно было использовать принятый в пиротехнике термин «зажигательный состав» или «зажигательный элемент», который зажигает с одного торца холодный цилиндрический образец СВС-шихты. Второе замечание – в зажигательном составе (масс. %: 56Ti+14C+30Co) ошибочно указан кобальт вместо никеля.

4. Предложенный диссертантом и рассматриваемый в главе 3 метод свободного СВС-сжатия соответствует известной в обработке металлов давлением схеме деформирования под названием «осадка» и мог быть назван методом СВС-осадки.

5. При описании в главе 4 метода СВС-измельчения для получения порошковых материалов нет ссылок на публикации А.В. Майзелии 1995-1997 годов, в которых был введен сам термин «СВС-измельчение», использована конструкция экспериментальной установки, которая, как уже отмечалось выше, воспроизведена на рисунке 160 рассматриваемой диссертации П.М. Бажина и названа здесь реактором открытого типа, представлены результаты исследований по СВС-измельчению карбида титана, в том числе с добавками в шихту Ti+C полиэтилена (3-10%) или аммиачной селитры (до 5%). Поэтому не вполне корректны выводы к главе 4 диссертации П.М. Бажина:

«1. Впервые исследованы особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в условиях воздействия давления со сдвигом в реакторах, реализующих принципы ограниченного и непрерывного воздействия на продукты горения для получения порошковых материалов.

3. Предложены и разработаны конструкции 2-х типов реакторов для развития технологий СВС-измельчения продуктов горения.»

Более корректно следовало бы написать:

«Продолжены исследования СВС-измельчения в реакторе непрерывного воздействия, предложена и разработана конструкция реактора второго типа – с ограниченным воздействием на продукты горения для получения порошков – и проведены исследования СВС-измельчения и в этом реакторе.»

Следует отметить также неисправленные опечатки в конце первого вывода в словах «олучения орошковых».

6. В тексте диссертации встречаются неисправленные опечатки и в других местах, а также отсутствие необходимых запятых (страницы 115, 117, 127, 128, 129, 130, 191, 197, 263. 300).

7. На некоторых рисунках с результатами микрорентгеноспектрального анализа не указано, в каких процентах приведено содержание элементов: массовых или атомных (рисунки 78, 88, 89, 95-100, 109, 154, 157, 216, 217, 250, 255).

8. Встречаются рисунки с очень мелкими и нечеткими буквами и цифрами, которые трудно понять (рисунки 25, 26, 34, 35, 63, 76, 90, 163, 198, 199, 203-205).

Мнение о научной работе в целом

Однако отмеченные недостатки не снижают научной и практической значимости выполненных Бажиным П.М. исследований, а полученные в диссертации результаты соответствуют поставленным задачам. В ней был усовершенствован и получил дальнейшее развитие и расширение областей применения метод СВС-экструзии. Было осуществлен более общий подход и установлены закономерности структурообразования и формования изделий из порошков тугоплавких соединений в условиях процессов горения и высокотемпературного деформирования, которые лежат в основе как метода СВС-экструзии, так и новых методов свободного СВС-сжатия и СВС-измельчения. Разработаны принципы и приемы управления ключевыми технологическими параметрами процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов горения для получения самых разнообразных новых порошковых и композиционных материалов и изделий на основе тугоплавких соединений. Показана эффективность их практического использования в различных отраслях промышленности. Внесен существенный вклад в реализацию положительных достоинств технологий, сочетающих СВС с высокотемпературным сдвиговым деформированием.

В целом диссертация Бажина П.М. представляет собой законченное научное исследование большого объема, выполненное на высоком профессиональном уровне. Структура автореферата и диссертации содержит необходимые разделы, и они соответствуют друг другу. Диссертация написана ясным языком, хорошо иллюстрирована.

Диссертация Бажина П.М. отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, к докторским диссертациям, является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема создания научных и технологических основ процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких соединений в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования для получения порошковых и композиционных материалов и изделий, имеющая важное хозяйственное значение. Диссертация соответствует специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы, а ее автор, Бажин Павел Михайлович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических по этой специальности.

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой «Металловедение,
порошковая металлургия, наноматериалы»
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет», доктор физико-
математических наук, профессор

Амосов
Александр
Петрович

Телефон: (846) 242-28-89. E-mail: egundor@yandex.ru.
443110, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус.

Подпись А.П. Амосова заверяю.

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «Самарский
государственный технический университет»
доктор технических наук



Ю.А. Малиновская

13.09.19