

ОТЗЫВ

официального оппонента Сапрыкина Анатолия Ильича
на диссертационную работу **Жданка Александра Александровича** на соискание ученой
степени кандидата технических наук по специальности
05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы
**«Композиции на основе нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана,
полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, для
модифицирования серых чугунов и стали 110Г13Л»**

Актуальность темы диссертации. Увеличение эксплуатационных характеристик (прочности при разрыве, твердости, износостойкости, коррозионной стойкости) чугунов и сталей является важнейшей задачей металлургии. Одним из способов улучшения качества металлов является управление процессом кристаллизации отливок путем введения модификаторов на основе нанодисперсных тугоплавких частиц. Этот способ позволяет достичь высоких механических свойств, не меняя технологии выплавки и разлива металла в формы и, в отличие от легирования, не требует использования дорогостоящих добавок. Известно, что модификаторы оказывают влияние на процессы кристаллизации расплавов (меняют форму и размеры зерен металлов и распределение графитовых включений), это приводит к снижению структурной неоднородности отливок, изменению физико-химических характеристик и повышению эксплуатационных свойств.

Несмотря на большое количество модификаторов, предлагаемых на рынке, проблемы их получения на основе тугоплавких нанодисперсных частиц, смачиваемых расплавом и равномерно распределенных в металлической матрице, и получения стабильных результатов при модифицировании до сих пор остаются весьма актуальными.

Основная цель работы – создание эффективных композиций модификаторов на основе нанодисперсных карбидов вольфрама и титана для повышения эксплуатационных характеристик (прочности при разрыве, твердости, износостойкости, коррозионной стойкости) чугунов и сталей.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе предложено использовать комбинированный метод получения нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в сочетании с предварительной механической активацией.

В процессе выполнения работы решены следующие научно-технические задачи:

- проведено исследование процесса СВС нанопорошков в системе W-Ti-C;
- изучены свойства синтезированных композиций модификаторов на основе нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана;
- исследованы процессы модифицирования серых чугунов и стали 110Г13Л этими модификаторами;
- проведено сравнение их эффективности с другими модификаторами подобного класса;
- исследовано влияние технологических факторов на процесс модифицирования серого чугуна.

Содержание работы. Диссертация изложена на 161 странице, включая 31 рисунок, 22 таблицы и 2 приложения, список использованных источников включает 205 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, основные научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе автором диссертационной работы проведен достаточно полный аналитический обзор литературных источников по нескольким темам, актуальным для решения задач, поставленных в работе: методы получения наночастиц; получение наночастиц методом СВС; общие представления о модифицировании металлов и сплавов; теоретические основы модифицирования металлов; процесс зарождения твердой фазы в расплаве на ультрадисперсных частицах тугоплавких соединений; типы добавок-модификаторов и их эффективность; модификаторы на основе нанодисперсных тугоплавких частиц; промышленные

способы введения модификаторов в расплавы чугуна и сталей; описание некоторых модификаторов российского и импортного производства.

На основании анализа литературных данных автором сделаны следующие выводы:

- разработки модифицирующих составов на основе нанодисперсных порошковых материалов активно ведутся как российскими, так и зарубежными учеными;
- процессы внепечного модифицирования чугунов и сталей наноразмерными тугоплавкими керамическими порошками мало используются по причине низкой воспроизводимости результатов, связанной с нестабильным химическим, гранулометрическим и фазовым составом используемых модификаторов;
- согласно некоторым моделям, основное значение имеет размер частиц; химический состав модифицирующего материала не имеет большого значения. Для того, чтобы частица была центром кристаллизации, ее размер должен лежать в диапазоне от 10 до 100 нм;
- наиболее перспективными методами получения тугоплавких керамических частиц стабильного гранулометрического состава являются методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и плазмохимический;
- метод СВС является более простым и дешевым по сравнению с плазмохимическим, но пригоден не для всех составов;
- предварительная механохимическая активация смеси может оказать положительное влияние на иницирование и прохождение СВС в различных режимах;
- для получения модификаторов наночастицы необходимо дополнительно плакировать материалами, которые будут предохранять частицы от воздействия окружающей среды и способствовать быстрому и равномерному распределению их в объеме расплава. Для этого наиболее перспективным является метод механохимической обработки керамических порошков с порошками различных металлов в активаторах планетарного и виброцентробежного типа;
- эффективным методом повышения качества и эксплуатационных свойств металлов является модифицирование расплава нанодисперсными частицами размером не более 100 нм, которые, являясь центрами зародышеобразования, изменяют условия кристаллизации металлической матрицы и графита, что приводит к изменению микро- и макроструктуры;
- нанодисперсные порошки модификаторов, подвергнутые механической активации (МА), заряжены и химически активны вследствие малых размеров и наличия поверхностных дефектов;
- исследование влияния модифицирующей смеси на основе ультрадисперсных порошков карбидов вольфрама и титана на структурообразование и механические свойства серых чугунов и стали представляется актуальным как с научной, так и с практической точек зрения.

Три последующие главы работы содержат описание проведенных автором экспериментальных исследований.

Вторая глава включает описание объектов и методов исследования, реактивов, материалов и оборудования.

В третьей главе автором приводятся описание и результаты экспериментов, посвященных исследованию процесса СВС для получения нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана. Рассматриваются вопросы соотношения исходных реагентов, влияния механической активации на иницирование процесса СВС и на состав продуктов реакции. В результате исследований экспериментально подобраны условия получения разных фаз карбидов вольфрама: WC и W₂C. Исследования образцов переменных составов WC:TiC: 20:80; 40:60; 60:40; 70:30; 75:25; 80:20 и 50:50 показали, что при предварительной механической активации в течение 1 мин образцов, содержащих стехиометрическое количество сажи, образуется фаза W₂C, а в образцах, обработанных 2 и 3 мин, появляется фаза WC. В образцах состава WC:TiC = 70:30, содержащих сажи больше стехиометрического в 2 и 2,5 раза, наблюдается образование обеих фаз карбида вольфрама. В образце состава WC:TiC = 80:20, обработанном 5 мин, при количестве сажи в 2 раза больше стехиометрического образуется только фаза WC. По оценке РФА-ОКР смеси карбидов вольфрама и титана состоят из частиц

размером порядка 30 нм. Таким образом, установлено, что выход карбидов вольфрама зависит от состава смеси вольфрам–титан–сажа и времени ее механической активации.

Четвертая глава состоит из трех частей.

В первом разделе 4.1 приведено описание композиций модификаторов и способов их получения. Для сравнения с разработанным комбинированным способом модификаторами (СВС в сочетании с МА), использовали нанодисперсные модификаторы, полученные другими способами: термическим в сочетании с МА, плазмохимическим, методом МА. Изучены некоторые свойства этих модификаторов.

В разделах 4.2 и 4.3 приведены основные результаты экспериментальных исследований по модифицированию серых чугунов марок СЧ20 и СЧ25 и стали 110Г13Л. Эксперименты по модифицированию проведены в промышленных условиях на промышленном оборудовании. Представлены результаты изменения фазового состава и исследования влияния модификаторов на износостойкость и коррозионную стойкость серого чугуна.

На основании выполненных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Применение наномодификаторов на основе смеси карбидов вольфрама и титана более эффективно для улучшения эксплуатационных характеристик серого чугуна по сравнению с другими испытанными модификаторами. Модификатор оказывает влияние на процесс кристаллизации расплава металла, что повышает предел прочности при растяжении, твердость, устойчивость к абразивному износу и коррозионную стойкость чугуна.

2. Применение нанодисперсных модификаторов, содержащих карбид бора и смесь карбидов вольфрама и титана, при модифицировании стали 110Г13Л способствует равномерному распределению карбидов, значительному уменьшению размера зерна и увеличению временного сопротивления разрыву по сравнению с другими модификаторами. Кроме того, применение смеси карбида вольфрама и титана (концентрация керамической фазы 0,033%) позволило увеличить относительное удлинение на 40%.

В заключении делается вывод, что полученные комбинированным методом (СВС в сочетании с МА) модификаторы на основе нанодисперсных карбидов вольфрама и титана, показали наибольшую эффективность для улучшения эксплуатационных характеристик серого чугуна различных марок и стали 110Г13Л.

Научная новизна работы:

1. Установлено влияние механоактивации на инициирование и прохождение процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана. Разработан комбинированный метод получения нанопорошков карбидов вольфрама (WC , W_2C) и титана (TiC) из смеси вольфрам–титан–сажа. Определены условия получения WC и W_2C и/или их смеси в системе $W-Ti-C$. (Патент РФ № 2508249 «Способ получения нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана методом СВС». БИ № 6, 27.02.14).

2. С использованием предварительной механоактивации на основе смеси карбидов вольфрама и титана с металлами-протекторами получены эффективные модификаторы для обработки чугунов и сталей, позволяющие существенно улучшить их функциональные свойства: прочность, коррозионную стойкость, износостойкость и др.

3. Исследованы процессы внутриформенного модифицирования и изучено влияние технологических параметров (конструкция, объем литейных форм, способ введения модификаторов) на эксплуатационные характеристики серого чугуна и стали.

Практическая значимость работы:

1. Разработан экономичный метод получения нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана и эффективных модификаторов на их основе для обработки чугунов и сталей.

2. На примере модифицирования серых чугунов и стали 110Г13Л показана эффективность данных модификаторов по сравнению с другими того же класса действия.

Чугун: предел прочности при растяжении увеличивается на 20 - 30%; относительная коррозионная стойкость в соляной кислоте – на 40 - 60%, относительная износостойкость – до 70%.

Сталь (110Г13Л): временное сопротивление разрыву увеличивается на 18%; относительное удлинение на 40%; размер зерна уменьшается в 5 - 7 раз.

3. Лицензия на «Получение смеси карбидов вольфрама и титана методом СВС и подготовка модификатора для обработки железоуглеродистых расплавов (чугунов) при внутриформенном модифицировании» приобретена Технологической Академией Линьи (Китай).

4. Способ получения наноразмерных порошков карбидов вольфрама и титана (а также эффективных модификаторов на их основе) может быть рекомендован для широкого внедрения на металлургических предприятиях.

Достоверность полученных результатов. Степень обоснованности научных положений, выводов и достоверность представленных в диссертации результатов основывается на следующем: 1) в ходе выполнения диссертационной работы был выполнен большой объем экспериментальных исследований, обеспечивающий достоверность результатов; 2) результаты измерения экспериментальных образцов не противоречат исследованиям других авторов; 3) в ходе исследования использовалось современное технологическое и аналитическое оборудование; 4) работа прошла апробацию на многочисленных конференциях, включая международные.

Полнота изложения. Основное содержание диссертации отражено в 26 печатных работах, в том числе, в 8 научных журналах, входящих в перечень ВАК, и в 18 сборниках докладов всероссийских и международных конференций. Автором получен патент РФ № 2508249 «Способ получения нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана методом СВС». БИ № 6, 27.02.14. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Замечания.

1. В формулировке научной новизны пункты 3 и 5 не раскрыты по существу, поэтому остается непонятным, что означает фраза: «получена смесь с максимальным содержанием карбидов вольфрама (в пересчете на WC) в количестве 80%» (п. 3) и что нового сделано/достигнуто в «процессе исследований внутриформенного модифицирования серых чугунов» (п.5)?

2. Ссылка на патент РФ (п. 7) в разделе «Научная новизна» является излишней.

3. Из текста главы 4 остается неясным, какую конкретно роль играет механоактивация для улучшения качества продуктов СВ-синтеза нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана. Пояснения, приведенные на стр. 83, выглядят недостаточно убедительно.

4. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведенным на рис. 22 (стр. 105), весьма проблематично сделать заключение о реальных размерах частиц карбидов вольфрама и титана. Разрешения 100 нм явно недостаточно. Расчеты размеров частиц, выполненные на основании данных РФА методом ОКР, имеют оценочный характер (относительное стандартное отклонение для этой методики составляет ~ 0,2 – 0,3), поэтому в таблицах 7, 8 и 12 (стр. 104, 105 и 113) и табл. 3,4 (автореферата) следует указывать одну значащую цифру.

5. В таблице 13 (стр. 115) нет данных о содержании свободных углеродных форм. На каком основании на стр. 120 делается вывод, что «в структуре всех образцов чугуна СЧ20 присутствует графит пластинчатой формы» и «феррит находится вокруг графитовых включений»?

Указанные замечания не являются существенными и не влияют на общее положительное впечатление от работы. Работа Жданка А.А. является законченным научным исследованием, выполнена на актуальную тему и на высоком научно-техническом уровне. Получен большой объем экспериментальных данных, что позволило разработать комбинированный способ получения нанодисперсных карбидов вольфрама и титана и создать эффективные

модификаторы для чугуна и стали, значительно улучшающие их функциональные характеристики (прочность, износостойкость и др.).

Материалы, изложенные в диссертационной работе Жданка А.А., соответствуют требованиям паспорта специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы.

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа «Композиции на основе нанодисперсных порошков карбидов вольфрама и титана, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, для модифицирования серых чугунов и стали 110Г13Л» соответствует требованиям п.9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., №842, а ее автор, Жданок Александр Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник, зав. аналитической лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, д.т.н., профессор

Сапрыкин Анатолий Ильич

Почтовый адрес Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН):

630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3.

+7-383 -330-59-90 (служ.), +7-383 -330-76-76 (дом.)

Е-почта: saprykin@niic.nsc.ru

31.03.2018

Подпись д.т.н., Сапрыкина А.И. удостоверяю:

Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д.х.н.

02.04.2018



Герасько О.А.