

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям,
доктор технических наук, профессор



М.Р. Филонов

2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Галиева Фаниса Фаниловича
по теме «Метод получения металл-интерметаллидных и металл-
керамических стержней на основе Ni-Al и Mg-2В совмещением
экзотермического синтеза и горячей газовой экструзии», представленную
на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
2.6.17 – «Материаловедение»

Диссертационная работа Галиева Ф.Ф. посвящена разработке метода получения длинномерных стержней из металлических и керамических материалов в стальной оболочке, основанного на совмещении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и горячей газовой экструзии.

Актуальность заключается в создании перспективного способа получения длинномерных изделий и заготовок на основе алюминидов никеля и диборида магния. Алюминиды никеля представляют интерес для создания жаропрочных материалов, а диборид магния является сверхпроводником с температурой перехода в сверхпроводящее состояние монокристалла 39 К.

В представленной диссертационной работе установлены зависимости между параметрами горячей газовой экструзии (температура начала экструзии, давление газа и скорость экструзии) и составом, структурой и свойствами стержней. Подтверждено, что СВС-реакция начинается на границе контакта частиц реагентов и интенсифицируется после расплавления алюминия в смеси Ni-Al и магния в смеси Mg-B. Образованию моноалюминида алюминия предшествуют промежуточные фазы NiAl₃, Ni₂Al₃, Ni₃Al. В стержнях на основе MgB₂ критическая температура перехода

в сверхпроводящее состояние достигает 38 К, что близко к критической температуре перехода для монокристалла. Исследована возможность безопасного применения пассивированных нанопорошков никеля для повышения полноты превращения в реакции горения и проведены оценки давления в поре материалов, полученных газовой экструзией.

Цель и задачи работы

Целью работы являлось развитие научных основ получения длинномерных стержней продуктов синтеза в системах Ni-Al и Mg-B в стальной оболочке совмещением экзотермического синтеза и горячей газовой экструзии.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

– Установить зависимости структуры, фазового состава и механических свойств длинномерных композиционных стержней на основе интерметаллидов порошковой системы (Ni-Al) от параметров горячей газовой экструзии (температура начала экструзии, давление газа и скорость экструзии).

– Исследовать формирование фазового состава и структуры сердцевины длинномерных композиционных стержней в процессе горячей газовой экструзии методом закалки продуктов реакции, на примере системы (Ni-Al).

– Определить влияние предварительной механической активации порошковой смеси на фазовый состав композиционных стержней, полученных горячей газовой экструзией.

– Исследовать возможность получения длинномерных композиционных стержней на основе сверхпроводящей фазы MgB_2 методом горячей газовой экструзии исходной порошковой смеси.

– Установить зависимости структуры, фазового состава и критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние сердцевины длинномерных композиционных стержней на основе MgB_2 от параметров горячей газовой экструзии.

– Определить закономерности взаимодействия пиррофорных и пассивированных нанодисперсных порошковых смесей Ni-Al с воздухом и определить области тепловой стабильности компактов для использования в процессах горячей газовой экструзии.

– Разработать методику оценки давления газов внутри пор стержней, полученных горячей газовой экструзией порошков.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, результатов и выводов по работе, списка литературы из 120 наименований и двух приложений. Диссертация изложена на 133 страницах машинописного текста и содержит 56 рисунков и 9 таблиц.

Во введении дано обоснование актуальности диссертационного исследования, представлены цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы основные положения и соответствие содержания диссертации паспорту специальности.

В первой главе представлен аналитический обзор в области СВС в системах Ni-Al и Mg-B. Описаны основные методы получения материалов из реакционноспособных порошков, в том числе в оболочке. Представлены сведения о горячей газовой экструзии и преимущества данного метода обработки и консолидации материалов. Глава заканчивается постановкой цели и задач диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена методикам проведения экспериментов и исследования полученных образцов. Дано описание исходных материалов и использованных порошков, методов получения смесей, характеристики таблеток и способ изготовления ампулы-оболочки для газовой экструзии таблеток. Описаны установки для термообработки порошков и их механической активации. Подробно изложена методика горячей газовой экструзии реакционноспособных порошковых смесей. Продукты синтеза исследовались с помощью рентгеноструктурного фазового анализа, оптической и электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа. Механические свойства определялись при помощи трехточечного изгиба на универсальной испытательной машине и на микротвердомере. Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние определялась измерением магнитной восприимчивости стержней с сердечником из MgB_2 , методика которой подробно изложена в диссертации.

Третья глава посвящена получению длинномерных стержней из алюминидов никеля в стальной оболочке в процессе горячей газовой экструзией исходной порошковой смеси Ni-Al и их исследованию. Стержни были получены в трех режимах, отличавшихся параметрами горячей газовой экструзии: режим 1 - 200–210 МПа и 730–780 °С; режим 2 - 270–290 МПа и 600–700 °С; режим 3 - 380–440 МПа и 550–600 °С. Наибольшее содержание целевой фазы NiAl было получено на режиме 1. В стержнях, полученных при 200–210 МПа и 730–780 °С, обнаружены мелкие трещины, а при 380–440 МПа и 580–600 °С обнаружены макродефекты. Максимальная

микротвердость стержней, полученных при 200 МПа и 780 °С, достигла 1300 НV. Установлено, что при использовании механической активации реакционной смеси уменьшается содержание непрореагировавшего никеля.

По результатам испытаний методом трехточечного изгиба при комнатной температуре показано, что для повышения предела текучести стержней с сердцевиной из алюминидов никеля требуется пластичная составляющая, которая образуется при 380 МПа и 580 °С. Сердцевина стержней, полученных при 210 МПа и 730 °С, 290 МПа и 600 °С, разрушилась хрупко, а в стержнях, полученных при 380 МПа и 580 °С, преобладает вязкий характер разрушения. На прочностные свойства большой вклад вносят режимы газовой экструзии, влияние сердцевины обнаружена только в стержне, полученном при 380 МПа и 580 °С. Исследовано структуро- и фазообразование в порошковой смеси Ni-Al, заключенной в стальной оболочке, в процессе горячей газовой экструзии с локальным нагревом. Для этого был получен образец, в котором ампула с интерметаллидами Ni-Al была выдавлена на 55 мм, остальная часть ампулы с интерметаллидами Ni-Al и исходной порошковой смесью не деформировалась. Горячая газовая экструзия проводилась при 200 МПа и 640 °С. Показано, что синтез начинается с образования фазы NiAl₃, после чего на поверхности никеля формируется слой Ni₂Al₃. Дальнейшая реакция приводит к образованию NiAl и Ni₃Al и снижению доли Ni₂Al₃. Фазообразование в сердцевине происходит до начала пластической деформации, где обнаружено перетекание алюминия, повышенное содержание которого обнаружено в начальной и конечной части образца.

Сделан вывод о целесообразности механической активации исходной порошковой смеси Ni-Al. Отмечена перспективность горячей газовой экструзии порошковой смеси нестехиометрического состава с выдержкой ампулы при температуре выше температуры плавления алюминия и дальнейшего выдавливания.

Исследовано влияние предварительной механической активации исходной порошковой смеси Ni-Al на фазовый состав и структуру сердцевины стержней. Горячая газовая экструзия проводилась в трех режимах, отмеченных выше. Механическая активация проводилась в течение 90 с в воздушной атмосфере. Рентгенофазовым анализом установлено, что содержание фазы NiAl повышается на 5–20 % в сердцевине стержня, полученного при 200 МПа и 780 °С по сравнению с аналогичными стержнями, полученными из исходной порошковой смеси Ni-Al. Содержание

NiAl в сердцевине стержня, полученного при 270 МПа и 670 °С, по сравнению с аналогичными стержнями составил 18–58 %. Однако в стержнях, полученных из механически активированной смеси, повышается количество трещин вокруг недореагировавшего никеля.

Четвертая глава посвящена получению с помощью горячей газовой экструзии стержней из порошковой смеси Mg-2В в стальной оболочке. Исследовано влияние параметров экструзии на состав, структуру и критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние сердцевины стержня. Стержни были получены в трех режимах, отличавшихся параметрами горячей газовой экструзии: режим 1 - 220 МПа и 670 °С; режим 2 - 280 МПа и 640 °С; режим 3 - 320 МПа и 610 °С. Наибольшее количество фазы диборида магния содержится в стержне, полученном на режиме 1. Помимо диборида магния в сердцевине обнаружены также магний, оксид магния и гидрид магния. Во всех стержнях обнаружено перетекание магния, а в стержне, полученном при 320 МПа и 610 °С, магний расположен в виде прослойки между стальной оболочкой и сердцевиной. Диаметр всех стержней по длине неоднороден, что зависит от того, как много адсорбированных бором газов вступает в реакцию с магнием. Чем больше адсорбированных газов вступает в реакцию с магнием, тем меньше деформация оболочки стержней после газовой экструзии.

Исследованием зависимости магнитного момента в сердцевине стержней от температуры установлено, что наиболее высокой критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние, равной 38 К, обладают стержни, полученные при 220 МПа и 670 °С. В стержнях, полученных при 280 МПа и 640 °С, 320 МПа и 610 °С критическая температура перехода равна 32 и 33 К соответственно. В стержне, полученном при 320 МПа и 610 °С наименьшее изменение магнитной восприимчивости от температуры.

Пятая глава посвящена исследованию пассивированных нанопорошковых компактов из никеля и железа и их применению в горячей газовой экструзии. Пассивация проводилась путем выдержки бюксов с компактами, заполненных аргоном, на воздухе в течение более 30 мин. Компакты никеля и железа после выдержки менее 20 и 30 минут разогревались до 600 и 450 °С, соответственно. При точечном нагреве вольфрамовой спиралью в пассивированных компактах проходила самоподдерживающаяся реакция горения. Нагрев компактов после окисления на воздухе (пассивированные менее 20 и 30 мин.) не позволил инициировать

реакцию горения, что объясняется тем, что пассивация проходит во всем объеме компакта, а окисление при саморазогреве в поверхностных областях.

Применимость пассивированных компактов в технологии горячей газовой экструзии оценивалась с помощью исследований на термостабильность фазового состава компактов при выдержке в окислительной атмосфере в течение 60 мин при 110 °С и 30 мин при 180 °С. Нанопорошковые компакты никеля оставались инертными вплоть до 180 °С, компакты железа сохраняли термостабильность до 110 °С, но при 180 °С окислялись. Исходя из этого сделан вывод о том, что нанопорошки никеля, пассивированные на воздухе, обладают высокой термостабильностью, а при работе с пассивированными нанопорошковыми компактами железа требуется соблюдать осторожность и не перегревать.

В **шестой главе** представлены методики оценки давления внутри пор стержней, полученных газовой экструзией порошков и порошковых смесей.

Представлено уравнение для оценки давления в поре минимального размера, которое учитывает коэффициент поверхностного натяжения и предел текучести материала. Расчеты показали, что в поре диаметром 220 нм давление достигает 91 МПа. Также проведена оценка давления внутри поры, не приводящего к нарушению целостности материала. Построена графическая зависимость изменения перемещения внешней стенки шара с ростом давления газа для разных материалов. Путем решения Лямэ задачи о напряженно-деформированном состоянии материала около сферической полости с внутренним давлением, подверженным действию внешнего в бесконечной среде, была выведена формула определения максимального давления в поре.

Практическая значимость подтверждается разработкой способа получения длинномерных композиционных стержней путем совмещения СВС с горячей газовой экструзией. В депозитарии ИСМАН зарегистрировано ноу-хау № 1-2024 от 12 марта 2024 г «Способ получения длинномерных композиционных стержней совмещением экзотермической химической реакции синтеза и горячей газовой экструзии». Результаты экспериментальных исследований использовались при разработке технического регламента проведения испытаний, согласно которому было проведено горячее деформирование реакционноспособных порошков в стальной оболочке, которые показали эффективность локального нагрева шихты до температуры выше 730 °С. В стержнях, содержащих 66% MgB_2 ,

температура начала перехода в сверхпроводящее состояние составила 38 К, что близко к температуре для монокристаллов MgB_2 (39 К).

По теме диссертационной работы опубликовано 19 печатных работ, в том числе 9 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК, базы данных РИНЦ, RSCI, WoS, Scopus, 10 тезисов в сборниках трудов конференций, зарегистрировано ноу-хау. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Название диссертационного исследования сформулировано не удачно. Представителю ИСМАН в названии и тексте работы следовало бы вместо - «экзотермический синтез» использовать общепринятый термин – «самораспространяющийся высокотемпературный синтез».

2. Текст диссертации и автореферата содержит грамматические и стилистические неточности, что затруднил анализ результатов и выводов работы.

3. По данным рентгеноструктурного фазового и микрорентгеноспектрального анализов продуктов синтеза в сердцевине стержней из диборида магния обнаружены включения, обогащенные газовыми примесями кислорода и водорода. Возможной причиной образования оксида и гидрида магния является использование мелкозернистого порошка магния, а также приготовление реакционных смесей не в оптимальных условиях.

4. Из рисунка 3.6 (стр. 58) видно, что наименьшую твердость имеет сердцевина 2-го стержня, а рисунка 3.12 (стр. 65) – 3-го стержня. Данное противоречие требует обсуждения.

Заключение

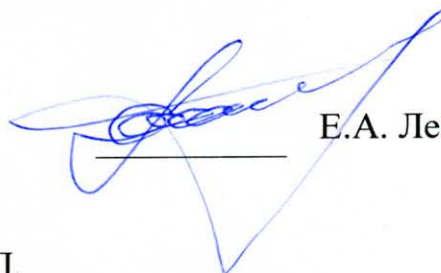
Диссертационная работа Галиев Ф.Ф. представляет собой законченное научное исследование актуальной задачи в области материаловедения – установление закономерностей влияния параметров обработки материалов на структуру, состав и свойства материалов.

По объёму и оригинальности результатов, научной и практической значимости, выводов, целям и задачам соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года, а её автор,

Галиев Фанис Фанилович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – «Материаловедение».

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя и рассмотрен на заседании кафедры порошковой металлургии функциональных покрытий (ПМиФП) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (протокол № 10 от «24» апреля 2024 г.).

Заведующий кафедрой ПМиФП,
доктор технических наук, профессор



Е.А. Левашов

Доцент, ученый секретарь кафедры ПМиФП,
научный сотрудник,
кандидат технических наук



М.Я. Бычкова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, стр. 1

Тел.: (499)237-22-22, (495) 638-44-34

e-mail: personal@misis.ru

Веб-сайт: <https://misis.ru>



Подпись Левашова Е.А.; Бычковой М.Я.

Заведующий кафедрой ПМиФП
Кузнецова А.Е.

« 13 » 05 2024 г.