

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям

ФГБОУ «Национальный исследовательский

Московский университет «МИСиС»,

технических наук, профессор


М. Р. Филонов

10 _____ 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о научно-практической ценности диссертации

Дудиной Дины Владимировны на тему «Закономерности формирования фазового состава и структуры композиционных материалов и покрытий в условиях неравновесного

компактирования и импульсных воздействий»

на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности

05.16.09 – материаловедение (в машиностроении)

Актуальность темы. В диссертационной работе Дудиной Д. В. исследованы закономерности фазо- и структурообразования композиционных материалов в неравновесных условиях при спекании/обработке электрическим током, спекании при помощи индукционного нагрева и детонационном напылении. В настоящее время в материаловедении отмечается большой интерес к спеканию порошковых материалов при помощи электрических и магнитных полей для сокращения общего времени процесса, уменьшения расхода энергии и расширения возможностей контроля структурных параметров спеченных материалов. Как в России, так и за рубежом наибольшее внимание направлено на исследование возможностей спекания порошков импульсным электрическим током при малых значениях напряжения – электроискрового спекания (другой часто используемый термин – искровое плазменное спекание, от англ. Spark Plasma Sintering (SPS)). Для более успешного применения метода SPS для получения материалов с контролируемыми характеристиками необходимо понимание процессов, происходящих на контактах между спекаемыми частицами, а также понимание вклада химических превращений в спекаемых материалах в процессы структурообразования компактов в целом (например, восстановление оксидных пленок на поверхности металлических частиц). Следует отметить и существенный интерес к развитию и совершенствованию технологий термического напыления порошков. В области создания детонационных покрытий появление установок с компьютерным контролем процесса

(разработки Института гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск) оказалось серьезным шагом к контролируемым и воспроизводимым процессам нанесения покрытий. В то же время большинство работ, сделанных исследователями, относилось к системам, не претерпевающим химических реакций при детонационном напылении, а возможности получения покрытий с использованием реакционного напыления в установках с компьютерным контролем оставались неизученными. В связи с этим работы Дудиной Д. В., опубликованные в периодических рецензируемых изданиях, и ее диссертационная работа являются актуальными для сообществ, занимающихся процессами спекания, вопросами взаимодействия электрического тока с объектами различных морфологий, а также вопросами термического напыления. В качестве положительной характеристики диссертационной работы Дудиной Д. В. необходимо подчеркнуть удачный выбор систем для исследований, которые являлись как модельными объектами для многих экспериментов, так и имели перспективу в плане разработки новых практически важных материалов с улучшенными свойствами.

Научная новизна работы состоит в том, что, используя модельные объекты, Дудина Д. В. впервые детально рассматривает ряд эффектов, происходящих при SPS (возможность уменьшения размера кристаллитов металлического материала в спеченном состоянии по сравнению с исходным порошком, уменьшение концентрации кислорода в компактах из металлических порошков), и предлагает физические механизмы, ответственные за их проявление. В работе Дудиной Д. В. впервые применен метод атомно-эмиссионной спектроскопии для определения присутствия вещества в состоянии плазмы в ходе SPS-процессов. Новыми являются результаты исследований структурных неоднородностей в компактных материалах, полученных методом SPS. Впервые проведены исследования поведения композитов Ti_3SiC_2-Cu при SPS-спекании: спекание композиционных частиц с различной морфологией в одних и тех же условиях показало, что морфология агрегатов определяет возможность локального плавления материала на контактах между частицами и локализацию межфазных (химических) взаимодействий в области контактов. Полученные данные являются ценными и с точки зрения определения химической стабильности МАХ-фаз в присутствии металлов при SPS-спекании. Впервые проведен сравнительный анализ структуры бориды никеля Ni_3B , полученного с использованием двух различных подходов: реакционного SPS и SPS продукта теплового взрыва, сделан вывод о преимуществе реакционного SPS для получения мелкозернистого спеченного материала и эффективного уплотнения компакта. Впервые осуществлен синтез композитов B_4C-TiB_2 методом реакционного SPS из смеси порошков титана, бора и углерода, исследовано влияние температуры спекания на фазовый состав получаемого

продукта. Показано, что равномерное распределение титана в реакционной смеси необходимо для того, чтобы не допустить формирования агрегатов диборида титана в продукте синтеза или свести его к минимуму. Установлено, что пористость, присутствующая в объеме таких агрегатов, при увеличении температуры при SPS не устраняется. Полученные результаты расширяют представления о природе процессов, происходящих в компактах из порошков при воздействии на них импульсного электрического тока, указывают на новые возможности получения материалов с желаемой микроструктурой, а также демонстрируют ограничения метода SPS. Впервые исследованы закономерности структурообразования и механические свойства композитов с матрицами из сплавов на основе магния и алюминия, упрочненных металлическими стеклами, сохраняющими аморфное состояние в спеченном материале благодаря применению неравновесного компактирования. Впервые подробно исследовано химическое поведение титана и никеля в различных условиях детонационного напыления. Новизной характеризуются данные о влиянии объема взрывчатой смеси $O_2 + C_2H_2$, соотношения O_2/C_2H_2 и природы газа-носителя на фазовый состав и микроструктуру детонационных покрытий, получаемых из алюминида титана Ti_3Al и композиций TiO_2-Ag .

Практическими значимыми являются следующие результаты работы:

1. Синтез композиционных материалов B_4C-TiB_2 , проявляющих более высокие показатели трещиностойкости по сравнению с карбидом бора, не содержащим добавок, методом реакционного SPS; данные материалы представляют интерес при разработке защитных керамических элементов с малым удельным весом.
2. Получение объемных материалов на основе меди с перспективным комплексом свойств: в композитах с медной матрицей, упрочненных частицами диборида титана, спеченных методом SPS, были достигнуто увеличение механической прочности при сохранении высокого уровня электропроводности; данный результат был получен благодаря успешному сочетанию разработанного метода синтеза композиционных порошков TiB_2-Cu – с применением механической обработки в мельнице и СВС – и выбранных режимов SPS.
3. Получение композитов нового класса – композитов с металлической матрицей, в которых в качестве упрочняющей фазы выступают частицы аморфных металлических сплавов. Определение условий компактирования композиционных смесей, позволяющих сохранить аморфную структуру упрочняющей фазы и избежать формированию хрупких интерметаллических соединений.
4. Установление зависимостей фазового состава и микроструктуры детонационных покрытий от режимов их нанесения для процессов напыления, в которых формирование покрытия сопровождается химическими превращениями в материале. Определение

условий, благоприятствующих формированию наночастиц серебра при детонационном напылении композиционных порошков TiO_2 -2,5об.%Ag, полученных механической обработкой смеси TiO_2 -Ag в высокоэнергетической мельнице; малый размер частиц серебра и их стабилизация в инертной матрице являются ключевыми факторами для получения покрытий с антибактериальными свойствами. Практическая значимость результатов работы, касающихся детонационного напыления, подтверждается их использованием в ООО «НПО Спецпокрытие» и ООО «ИВК Эталон» для оптимизации режимов детонационного напыления различных материалов.

Результаты диссертационной работы Дудиной Д. В. можно также рекомендовать к использованию в организациях РАН (Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка, Московская область; Отдел структурной макрокинетики Томского Научного Центра СО РАН; Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск; Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, г. Новосибирск), промышленных предприятиях (ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», г. Москва; ОАО «Самарский металлургический завод», г. Самара; ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС», г. Новосибирск; OCSIAL-Россия, г. Москва и г. Новосибирск) и вузах (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»; ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»; ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»; ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»).

По теме диссертации Дудиной Д. В. опубликовано 55 работ, включая 43 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus, а также журналах, входящих в список ВАК Российской Федерации, 3 монографии, 7 статей в прочих изданиях, 1 статью в справочном модуле и 1 патент. Количество и уровень публикаций Дудиной Д. В. соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Результаты, представленные в диссертационной работе, прошли **апробацию на конференциях различного уровня**. Автор диссертационной работы неоднократно выступал в качестве **приглашенного докладчика** на международных специализированных конференциях и тематических секциях конференций, посвященных вопросам спекания материалов при помощи электромагнитных полей.

Диссертация Дудиной Д. В. состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованных источников и трех приложений.

Во введении к диссертации обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи работы, представлены новизна результатов и их практическая и теоретическая значимость, сформулированы защищаемые положения.

В главе 1 представлен литературный обзор по теме диссертации: рассмотрены физические основы метода SPS и его место среди других методов компактирования, физические основы детонационного напыления порошков и обработки порошковых материалов в мельницах. Проведен анализ имеющихся литературных данных, касающихся поведения многокомпонентных (композиционных) систем при спекании электрическим током. На основании проведенного обзора сформулированы цель и задачи исследований.

В главе 2 описаны исследования возможного присутствия вещества в состоянии плазмы в пространстве между частицами и исследования процессов удаления оксидных пленок (очистки межчастичных контактов) при SPS. Представлены эксперименты, показывающие возможность получения материалов с более мелкозернистой структурой по сравнению с порошком методом SPS; предложены механизмы, отвечающие за уменьшение размера кристаллитов материала. На примере системы Fe-Al приведены результаты исследований морфологических изменений частиц при SPS химически реагирующих систем; приведены микроструктурные исследования неоднородностей, возникающих в материалах, компактируемых методом SPS.

В главе 3 рассмотрено формирование композиционных материалов методом SPS, сопряженное с химическими реакциями, для систем, перспективных с практической точки зрения. Показана возможность синтеза композитов B_4C-TiB_2 из смеси порошков Ti+B+C и бориды никеля Ni_3B из смеси порошков 3Ni+B реакционным SPS; представлены особенности структурообразования в спеченных материалах. Исследовано влияние морфологии композиционных частиц Ti_3SiC_2-Cu на микроструктуру, фазовый состав и свойства спеченных материалов. Представлены результаты исследований формирования покрытий при детонационном напылении химически реагирующих систем. Исследованы продукты взаимодействия напыляемых материалов с продуктами детонации и газом-носителем; установлено влияние структуры композиционного порошка на межфазные взаимодействия при образовании покрытий.

В главе 4 представлены результаты компактирования порошковых смесей, содержащих метастабильные фазы (аморфные металлические сплавы), а также результаты исследований стабильности аморфных сплавов $Ti_{33}Cu_{67}$ и $Fe_{83}V_{17}$, подвергнутых воздействию однократных импульсов электрического тока от разряда конденсатора. Компактирование композитов с металлическими матрицами, содержащих включения металлических стекол, проводилось при температуре в области переохлажденной жидкости

металлического стекла. Показано, что аморфная структура сплавов $Ti_{33}Cu_{67}$ и $Fe_{83}V_{17}$ может быть полностью или частично сохранена или преобразована в метастабильные кристаллические фазы путем изменения интенсивности воздействия. В данной главе представлен пример детонационного напыления композиционных покрытий Ti_3SiC_2-Cu с сохранением фазового состава (хотя в данной системе возможно химическое межфазное взаимодействие, как было показано в главе 3). Покрытия, сохраняющие фазовый состав порошка, были образованы композиционными частицами, не претерпевшими плавления.

В главе 5 представлены результаты исследований структурообразования при SPS композиционных порошков Ag-Fe, TiB_2-Cu и «медь-наноалмазы». Приведены особенности формирования микроструктуры покрытий TiB_2-Cu , полученных детонационным напылением. Приведены результаты исследования процесса диспергирования частиц серебра при детонационном напылении порошка TiO_2-Ag . Общей характеристикой систем, исследованных в данной главе, является отсутствие межфазных взаимодействий в композиционных системах.

В главе 6 представлено практическое использование результатов исследований: рассмотрены возможности оптимизации условий нанесения детонационных покрытий для предотвращения нежелательных химических реакций, представлены антибактериальные свойства композитов TiO_2-Ag , обсуждены перспективы использования полученных в работе композиционных материалов TiB_2-Cu и керамических композитов на основе V_4C . Приведена информация о применении полученных результатов в учебном процессе в ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет».

В Заключение представлены основные выводы по диссертационной работе и обсуждены перспективы дальнейшей разработки темы. **Список литературы** содержит 512 источников. **В Приложениях** представлены акты об использовании результатов диссертационной работы в ООО «НПО Спецпокрытие» и ООО «ИВК Эталон», а также в учебном процессе в ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет». Объем диссертации - 305 страниц.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов, заключений и рекомендаций, приводимых в диссертации Дудиной Д. В., подтверждается большим объемом полученных экспериментальных данных, применением современного оборудования для структурного анализа, использованием стандартных методик, а также сопоставлением результатов с результатами, полученными другими исследователями.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

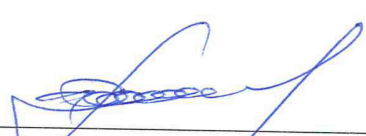
1. В экспериментах по определению плазменного состояния вещества в процессах SPS возможна ситуация, при которой характеристическое излучение элементов методически не зафиксировалось по причине того, что датчик, помещенный внутри компакта, контактировал с твердыми частицами по всей своей поверхности и не мог детектировать излучение. Представляют интерес эксперименты, в которых параметры спекания обеспечили плазменное состояние с тем, чтобы его удалось бы зафиксировать по характеристическим линиям элементов на соответствующих спектрах с использованием того же аналитического оборудования.
2. При рассмотрении процессов восстановления оксидных пленок на металлических частицах при SPS автор не рассмотрел перенос восстановителя через газовую фазу, в то время как возможность такого процесса показана в ряде работ.
3. На примере повышения качества хирургической нити в работе показано, что препараты $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, полученные механической обработкой смесей порошков диоксида титана и серебра, обладают антибактериальным эффектом и не проявляют токсичности. В данных исследованиях композиции $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ были нанесены на нить из суспензии. Автору следовало бы конкретизировать, на какие подложки покрытия $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ могут быть нанесены детонационным методом для их более широкого применения для создания антибактериальных поверхностей. Кроме того, дополнительное диспергирование серебра при детонационном напылении может сказываться на функциональных свойствах покрытий. Диссертационная работа могла бы выиграть, если бы в ней были проведены исследования зависимости антибактериальных свойств покрытий $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ от режимов их формирования методом детонационного напыления. Автор не обсуждает возможного влияния восстановления диоксида титана продуктами детонации на антибактериальные свойства покрытий.
4. Автору следовало бы рассмотреть уравнения или схемы химического взаимодействия интерметаллидов Ti_3Al , TiAl и TiAl_3 с азотом и кислородом при детонационном напылении. Это бы облегчило восприятие материала, касающегося реакционной активности материалов к газовой среде в условиях детонационного воздействия.
5. В автореферате следовало бы разделить теоретическую и практическую значимость полученных результатов, представив их в виде отдельных разделов.

Указанные замечания не снижают ценность и значимость диссертационной работы. Диссертационная работа Дудиной Д. В. является законченным исследованием, выполнена на высоком научном уровне, хорошо оформлена, выводы по работе обоснованы и аргументированы, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Дудиной Д. В. является научно-квалификационной работой и содержит новые научно обоснованные технические решения, внедрение которых внесет существенный вклад в развитие экономики страны в сфере разработки материалов и покрытий для машиностроения и других отраслей промышленности. По объему полученных результатов и научной значимости диссертация Дудиной Д. В. соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней» ВАК Российской Федерации (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Дудина Дина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.09 - Материаловедение (в машиностроении).

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Дудиной Д. В., обсуждения доклада Дудиной Д. В. на объединенном семинаре кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) и Научно-учебного центра СВС (НУЦ СВС) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (протокол № 2 от « 4 » октября 2017 г.).

Заведующий кафедрой ПМиФП,
Директор НУЦ СВС,
доктор технических наук, профессор


Евгений Александрович Левашов

Ученый секретарь кафедры ПМиФП,
доцент кафедры ПМиФП,
кандидат технических наук




Владимир Юрьевич Лопатин

Ученый секретарь НУЦ СВС,
ведущий научный сотрудник НУЦ СВС,
доцент кафедры ПМиФП,
кандидат технических наук


Виктория Владимировна К.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 4

Тел.: 7 (495) 638-45-00, Факс: 7 (499) 236-52-98, E-mail: levashov@shs.misis.ru

Поступил в печать 07.11.2017  Тюркин А.С.
С отзывом ознакомлена 10.11.2017  Дудина Д.В.