

Відгук надійшов
до спецради Д26.207.03
18.08.2015 р.

До спеціалізованої вченої ради
Д26.207.03 при Інституті
проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН
України

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію КАВЕРИНСЬКОГО ВЛАДИСЛАВА
ВОЛОДИМИРОВИЧА "Вплив дисперсних модифікаторів на структуру і
властивості алюмінієвих і залізовуглецевих сплавів", представлену на здобуття
наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 –
матеріалознавство

Актуальність теми дисертації

На даний час створено багато методів, що дозволяють покращити структурні характеристики металів. Зазвичай подрібнення структури здійснюється у твердому стані в ході процесів деформаційно-термічної обробки. Але при цьому не завжди вдається отримати необхідну дисперсність структури і потрібний комплекс механічних властивостей, тому що на кінцевий результат часто істотно впливає початкова структура литої заготовки. Окрім того, існує широкий спектр матеріалів, що зазвичай не піддаються пластичній деформації (наприклад: чавуни, силуміни) і застосовуються у литому стані. Тому велика увага приділяється також дослідженню методів впливу на структуру металу, що формується в ході кристалізації. Інтенсивно розробляються способи впливу на процеси структуроутворення при твердінні за рахунок модифікування та фізичної дії на розплав, що кристалізується. Незважаючи на зростання кількості робіт по розробці модифікаторів і методів передкристалізаційної обробки металевих розплавів, актуальним є їх удосконалення, підвищення їх ефективності і технологічності для забезпечення отримання дрібної рівноосної структури та підвищених механічних властивостей. Одна із проблем розробки ефективних модифікаторів полягає в тому, що найбільший ефект від них досягається при використанні нанодисперсних частинок, що є дорогими і не досить технологічними. Використання крупніших підкладок є менш ефективним і веде до забруднення металу небажаними включеннями.

Робота Каверинського В. В. присвячена розробці наукових основ створення методів впливу на структуру металу за рахунок дисперсних модифікаторів мікронних фракцій, при яких частинки здатні розчинятися і ставати додатковими центрами об'ємної кристалізації на момент її початку без істотного забруднення металу шкідливими крихкими включеннями. У якості дисперсних модифікаторів у роботі розглянуто застосування тугоплавких карбідів і нітридів Ti, Nb, Zr (для залізовуглецевих сплавів) і порошків Cu, TiAl і Al₂O₃ для матеріалів на основі алюмінію. Базуючись на проведених теоретичних і експериментальних дослідженнях, автором було розроблено рекомендації щодо оптимальних термочасових параметрів обробки металу, гранулометричного складу і витрат порошку для різних видів алюмінієвих та залізовуглецевих сплавів. Застосування розроблених методів як у

лабораторних, так і у промислових умовах показало істотне поліпшення характеристик макро- і мікроструктури, підвищення механічних і функціональних властивостей. Значне покращення характеристик кремнієвих включень у силумінах також було досягнуто за рахунок запропонованого у роботі способу їх багатостадійної гарячої пластичної деформації (кування).

Підтвердженням актуальності дисертаційної роботи Каверинського В. В. є її виконання у рамках науково-дослідної тем за планом досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України та двох госпдоговірних тем.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність і новизна

Обґрунтування основних результатів та висновків дисертаційної роботи проведено з необхідною повнотою на основі аналізу як експериментального, так і теоретично (підчас математичного і комп'ютерного моделювання) отриманого матеріалу, одержаного з використанням сучасного обладнання, застосуванням сучасних експериментальних методів та методик, включаючи кількісну металографію (з використанням комп'ютерної техніки), растрову електронну мікроскопію з мікрорентгеноспектральним аналізом, спектральний аналіз хімічного складу, вимірювання механічних властивостей матеріалів.

Достовірність та обґрунтованість наукових положень та висновків, зроблених у роботі базується на аналізі великого масиву даних. Вони узгоджуються з відомими закономірностями і не викликають заперечень, що підтверджується, зокрема, актами успішних дослідно-промислового і стороннього лабораторного випробувань та використанням отриманих результатів у навчало-науковому процесі.

Кожен розділ роботи закінчується висновками, формулюванням наукових положень та практичних рекомендацій, що в достатній мірі обґрунтовані.

Новизна досліджень та отриманих результатів

Результати розглянутої роботи мають наукову новизну, а саме:

- розроблено принцип модифікування металевих розплавів із застосуванням введення дисперсних тугоплавких модифікаторів, що полягає у встановленні таких термочасових параметрів обробки металу, гранулометричного складу і витрат порошку, при яких їх частинки здатні розчинятися, стаючи при цьому додатковими центрами примусової об'ємної кристалізації основного металу на момент її початку;

- досліджено процеси еволюції функції розподілу за розмірами суспензії дисперсних частинок $TiAl$ в розплаві алюмінію і карбідів і нітридів Ti , Nb і Zr в ході розчинення в розплавах низьковуглецевої сталі і чавуну. Створено математичні моделі, що описують ці процеси;

- встановлено наявність експоненційної залежності часу існування в розплаві алюмінію суспензії часток $TiAl$ від значень параметрів μ і σ логнормального розподілу, що описує вихідний гранулометричний склад порошку, що вводиться, розраховано її чисельні характеристики;

- вивчено вплив модифікування порошком $TiAl$ на характер розподілу зерен за розмірами в мікроструктурі алюмінію і доевтектичних

силумінів. При цьому було знайдено, що параметри μ для відповідних випадків модифікованого і немодифікованого металу розрізняються мало (на 2 – 5 %), в той час як модифікування в першу чергу робить істотний вплив на зміну в параметрах σ (у 1,4...2,3 рази).

- розроблено метод гарячої пластичної деформації доєвтектичного силуміну, що дозволяє досягти ступеня деформації $> 30\%$ і подрібнити кристали Si у складі Al-Si евтектики і надати їм рівноосної (близької до кубічної) форми.

Значення результатів роботи для науки і практики

Результати роботи мають суттєве наукове та практичне значення. В науковому плані в роботі розвинуто теоретичні уявлення про поведження у розплаві суспензії тугоплавких дисперсних сполук і їх впливу на процеси первинного структуроутворення при кристалізації, набули розвитку способи математичного і комп'ютерного моделювання цих процесів, розроблено термодинамічні математичні моделі, що дозволили розширити уявлення про якісні і кількісні характеристики процесів формування карбонітридних фаз у модифікованих та мікролегованих сталях. Вони відкривають шлях науково обґрунтованого вибору модифікування і мікролегкування для оптимізації механічних властивостей матеріалів і експлуатаційних характеристик виробів. Отримані результати забезпечать значне вдосконалення матеріалів у широкому спектрі галузей металургії та машинобудування.

У практичному плані автором визначені технологічні параметри введення у розплав дисперсних модифікаторів відносно крупних фракцій, що значно покращують структурні і механічні характеристики металу. Слід зазначити, що за рахунок запропонованих у роботі рекомендацій умовах ПАТ «МК«Азовсталь» було досягнуто подрібнення структури і поліпшення комплексу властивостей чавуну для виготовлення виливниць, підвищені їх експлуатаційні характеристики: зростання твердості за Бринелем на $\sim 30\%$, межі міцності на $\sim 15\%$ і збільшення кількості наливів на 25...30%. Створені автором програми для моделювання поведження суспензії твердих розчинних частинок у розплаві використовувалися студентами спеціальності «Ливарне виробництво чорних і кольорових металів» при виконанні дипломних робіт. Результати роботи використані в навчально-науковому процесі у ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», а саме, в лекціях з спецдисциплін «Новий матеріали» та «Властивості металів і сплавів у виливках».

Повнота опублікованих результатів дисертації

За темою дисертаційної роботи Каверинського В.В. опублікував 20 наукових праць, у тому числі 1 монографія, 12 статей у фахових виданнях, з них 5 статей у наукових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science; 1 стаття у виданні іноземної держави; результати роботи пройшли апробацію на 18 міжнародних конференціях. Цього достатньо для ознайомлення наукової громадськості зі змістом роботи.

Дана дисертаційна робота представляє собою закінчене наукове дослідження. Зміст автореферату відображає основні результати, положення, рекомендації й підсумкові висновки і повністю відповідає змісту дисертаційної роботи.

Оцінка змісту роботи

Дисертаційна робота Каверинського В. В. складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку цитованих джерел із 178 найменувань та трьох додатків. Повний обсяг дисертації складає 164 сторінки, включає 20 таблиць та 48 рисунків. При цьому об'єм основного тексту (виключаючи додатки, перелік посилань та ілюстрації і таблиці, що займають окремі сторінки) становить 114 сторінок, що не перевищує верхню межу, яка становить 7 авторських аркушів. Дисертація оформлена на високому рівні і не викликає суттєвих зауважень з цієї точки зору.

У вступі автор визначив актуальність досліджень по розробці методів керування структуроутворенням алюмінієвих і залізобетонних сплавів за рахунок дисперсних модифікаторів. Сформулював мету та задачі дослідження, обґрунтував наукову новизну і практичне значення результатів.

У першому розділі автором виконано аналіз літературних даних про формування структури та властивостей чорних та кольорових металів і сплавів під час кристалізації, теоретичних уявлень та практичних реалізацій впливу на неї модифікуючої обробки розплаву. Розглянуті і співставлені методи застосування модифікаторів першого та другого родів, а також інших фізичних методів впливу на розплав, що кристалізується (продувка, магнітне перемішування, термочасова обробка, пропускання електричного струму, тощо). Особливу увагу приділено процесам, що мають місце при обробці ультрадисперсними порошками і нанорозмірними частинками.

В розділі проаналізовано механізми формування нанорозмірних гетерогенних підкладок, формування ними центрів зародження та росту кристалів основного металу, формування зародків кристалів певних фаз ну мікронеоднорідностях. Багато уваги приділено аналізу стабільності нанорозмірних суспензій і неоднорідностей. Розглянуті способи і технології введення модифікаторів у рідкий метал.

На підставі літературного огляду автор робить висновок, що вплив дисперсних частинок, здатних при введенні до розплаву розчинятися, стаючи при цьому центрами кристалізації вивчено недостатньо, також потребує додаткового дослідження їх вплив на процеси твердофазного карбонітридоутворення у комплексно мікролегованих модифікованих сталях. Процеси розчинення окремих твердих частинок у рідкій фазі, добре вивчені, але потребує додаткових досліджень аналіз еволюції функції розподілу за розмірами частинок суспензій тугоплавких сполук у рідкому металі.

Не дивлячись на успіхи в розробці модифікаторів і методів обробки металів і сплавів дисперсними частинками, обґрунтованої інформації про те які самі модифікатори оптимальні для певного складу розплаву недостатньо. У літературі міститься досить мало інформації про вплив хімічного складу металу на стійкість суспензій дисперсних частинок у ньому.

У другому розділі висвітлюються методики проведення досліджень, основна інформація щодо фізико-математичного апарату і алгоритмів реалізації математичних моделей, наводиться інформація про характеристики дослідних зразків і їх хімічний склад. Серед експериментальних методів, використаних у роботі зазначаються такі сучасні методи дослідження як оптична металографія, растрова електронна мікроскопія; рентгенівський, локальний рентгено-спектральний аналіз, спектральний аналіз хімічного складу, методики дослідження механічних характеристик – мікротвердості, твердості за Бринелем і Вікерсом, випробування на розтяг.

Розроблені автором математичні моделі є фізично обґрунтованими, а їх реалізація математично коректною. Використані методики дослідження відповідають сучасному рівню, що може свідчити про достовірність отриманих результатів.

У третьому розділі поведження дисперсних часток у металевих розплавах. Особливу увагу приділено процесам розчинення частинок і питанням термодинамічної рівноваги і умов існування у розплаві суспензій тугоплавких сполук.

Автором побудовано ізотерми, що відображають умови рівноважного існування (за хімічним складом розплаву) у залізовуглецевих розплавах твердих частинок карбідів і нітридів Ti, Nb та Zr. На основі цих досліджень зроблено висновки щодо оптимальності певних модифікаторів для різних типів сталей і чавунів, а також про граничні витрати кожної з розглянутих сполук залежно від складу оброблюваного металу. Встановлено при яких витратах модифікатора можливе протікання безперервного розчинення, а при яких можливий перехід системи у режим оствальдівського дозрівання.

Проведено ряд лабораторних експериментів для перевірки адекватності даної моделі: імітаційне фізичне моделювання розчинення NaCl у воді і, розчинення порошку TiAl в розплаві алюмінію. Результати експерименту добре узгоджуються з результатами комп'ютерних моделей.

Досліджено зміну з плином часу форми функції розподілу, що описує гранулометричний склад суспензії частинок TiAl у розплаві алюмінію і карбідів і нітридів Ti, V, Nb та Zr у залізовуглецевих розплавах різного складу. Встановлено наявність залежності характеру убуття кількості частинок у розплаві залежно від вихідного гранулометричного складу дисперсного порошку, що вводився. Встановлена наявність експоненційної залежності часу існування у розплаві суспензії тугоплавких частинок залежно від параметрів логнормального розподілу, який характеризує вихідний фракційний склад порошку. Визначені чисельні параметри цієї залежності.

На підставі аналізу результатів дослідження з використанням як розроблених автором математичних моделей, так і проведених їм лабораторних експериментів визначено оптимальні параметри модифікування алюмінієвих і залізовуглецевих сплавів

Четвертий розділ дисертаційної роботи Каверинського В. В. присвячений результатам дослідження впливу модифікування на структуру металу. Проведено теоретичний і експериментальний аналіз впливу дисперсних частинок, що вводяться в розплав, на процеси структуроутворення алюмінієвих сплавів і чавуну.

Теоретично встановлено співвідношення, яке якісно описує ступінь подрібнення структури металу залежно від витрати модифікатора (при певному розмірі частинок) і розміру зерна що утворюється в тих самих умовах, але без модифікування. Справедливість залежності підтверджена експериментально в умовах лабораторного експерименту з модифікування алюмінієвого сплаву АК9 дисперсним порошком міді. Даний експеримент також показав високу ефективність такої обробки – значне подрібнення структури і зростання механічних властивостей металу.

Докладно досліджено вплив модифікування на характеристики макро- і мікроструктури технічного алюмінію і силуміну АК7 порошком TiAl . Дослідження уявлялося як модельний лабораторний експеримент з введення в розплав дисперсних частинок, здатних розчинятися і ставати нанорозмірними підкладками. TiAl в даному випадку виступав аналогом тугоплавких карбідів і нітридів в розплавах сталей і чавунів. Показано значне подрібнення як макротак і мікроструктури. У зразках алюмінію спостерігалось усунення стовбчатості макроструктури і витягнутості зерен у мікроструктурі. У модифікованих силумінах виявлено значне поліпшення морфології кремнієвих включень. Позитивні зміни у структурі приводять до істотного зростання механічних властивостей.

Показано, що подовжній розмір зерен у модифікованих алюмінієвих зменшився в 3,3 рази, поперечний практично не змінився, що свідчить про те, що при модифікуванні відбувається дроблення стовпчастих кристалів на більш короткі, приблизно тієї ж товщини. Розподіл зерен за розмірами описується логнормальним законом. Параметри μ при цьому розрізняються мало, в той час як розходження в параметрах σ суттєве. Це говорить про меншу варіативність розмірів зерен в модифікованому металі.

За допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу дослідних зразків з алюмінію встановлено, що модифікування приводить до значного зниження забрудненості границь зерен залізом і крихкими плівкоподібними інтерметалідами на основі заліза і міді і зміні їх морфології до нешкідливих рівноосних включень в середині зерна. Показано наявність впливу модифікування на склад інтерметалідних включень у алюмінії і силуміні.

Наводяться результати дослідно-промислового випробування, яке полягало в модифікуванні чавуну для виготовлення виливниць модифікатором на основі дисперсних порошків SiC і TiC за рекомендованими на основі теоретичних розрахунків технологічними параметрами. У чавуні порівняльної виплавки спостерігаються виділення карбідів і карбідних евтектик (малюнок 13а), відсутні в модифікованому чавуні. Модифікування призводить до значного подрібнення графітних включень і збільшення частки перлітної складової, що забезпечує істотне підвищення механічних та експлуатаційних властивостей – зростання твердості 25 – 35 % і міцності на 15 – 20 % та збільшення кількості наливів у 1,4 – 2,0 рази.

В п'ятому розділі проведено аналіз впливу модифікування на твердофазні процеси. Досліджено вплив коливань вмісту сильних карбонітридоутворювальних елементів, що можливі за рахунок розчинення частинок модифікатора, на процеси виділення карбонітридних фаз у комплексно мікролегованих сталях. Для вивчення цих процесів автором було

розроблено спеціальну комп'ютерну модель, що базується на принципах термодинамічних розрахунків. Вивчалися температурні інтервали утворення карбонітридів і карбідів, зміна їх складу і кількості по мірі виділення і залежно від температури. Показаний вплив зміни вмісту титану, ніобію і алюмінію у сталі на склад карбонітридних фаз, що утворюються у ній. Процеси вивчалися як для умов ізотермічної витримки пересиченого твердого розчину, так і для умов охолодження металу.

Досліджено процеси зміни структури, що мають місце при пластичній деформації доевтектичного силуміну. Показано, що у немодифікованих зразках після $> 25\%$ деформації виявлено тріщини. В модифікованих зразках тріщин не спостерігалось навіть при деформації більше 30% . Запропонований режим багатостадійної гарячої пластичної деформації призводить до істотної зміни морфології кремнієвих пластин з утворенням рівноосних включень форми близької до кубічної. Доведено, що модифіковані зразки, що мають спочатку більш високу твердість, мають вищі її показники також і у відпаленому і у деформованому станах.

По дисертаційній роботі можна висловити наступні зауваження:

1. Значна частина роботи присвячена вивченню розподілу частинок модифікатора за розмірами як перед застосуванням, так і на різних стадіях розчинення. Для цього використовувались методи оптичної та електронної мікроскопії. Але на даний є час значно точніші методи, а саме лазерна гранулометрія для порошків, а для шліфів растрова електронна мікроскопія з пакетом прикладних програм для розрахунку розподілу зерен за розмірами, площами, периметрами. Чи збирається автор в подальшій роботі використовувати більш точні методи для перевірки своїх моделей.

2. Дисперсійні модифікатори виступають як затравки для росту кристалів основної фази. З тексту дисертації не зовсім зрозуміло, що з ними відбувається після завершення процесу кристалізації? Чи можна вважати використані автором модифікатори також легуючими добавками для сплавів що досліджувались? А може вони шкідливі включення?

3. У математичних моделях, запропонованих автором, приймається ряд допущень: не враховується форма реальних частинок (форма приймається сферичною), нехтується початковим періодом коли введений модифікатор являє собою згусток частинок, натомість приймається що розподілення частинок по об'єму відбувається майже миттєво, зневажається можливістю злипання і спікання частинок модифікатору при високих температурах. Прийняття вказаних припущень при побудові моделі виглядає не досить строго переконливим з формальної точки зору.

4. У роботі наведені дані по зміцненні сплавів, що досліджувались в результаті впливу модифікаторів на структуроутворення, причому зростання твердості і міцності досить значиме ($15 - 30\%$). Але при цьому не аналізуються механізми зміцнення, хоча в автора досить даних, щоб виділити в першу чергу зернограничне зміцнення і описати його, а також можливий вплив твердорозчинного і дисперсійного зміцнення, а у випадку зі сплавами Al-Si і деформаційного зміцнення.

5. При дослідженні міцності і твердості автори використовують різні одиниці вимірювань: тут і Н/мм^2 , Кгс/мм^2 , НВ , НV . Але в системі СІ для всіх видів міцності і твердості є одна одиниця – Паскаль (Па). Бажано надалі все-таки користуватись одиницями системи СІ при описі наукових результатів.

6. В результаті термодинамічного моделювання автор приводить склад карбонітридних фаз в сталі як в процесі охолодження, так і в ізотермічних умовах. Наскільки дані результати відповідають експериментальним даним, вашим, або одержаних іншими авторами, можливо, одержаних в модельних експериментах?

7. Оксид алюмінію Al_2O_3 не є розчинним в розплаві алюмінію і не підпадає під запропонований автором принцип введення модифікаторів, здатних розчинятися і утворювати центри кристалізації. Тому не досить ясна доцільність проведення у рамках даної дисертації досліджень з модифікування алюмінієвого сплаву Д16 порошком Al_2O_3 .

8. У тексті роботи міститься недостатньо інформації щодо технологічних аспектів введення модифікаторів у розплав, застосованих у дослідженнях. Неясно як досягалася рівномірність розподілу частинок по об'єму металу (і чи було її досягнуто) і які міри були прийняті для протидії окисленню порошку.

Загальні висновки стосовно дисертації

Зроблені зауваження не знижують наукове та практичне значення роботи у цілому. Вважаю, що дисертаційна робота Каверинського В.В. «Вплив дисперсних модифікаторів на структуру і властивості алюмінієвих і залізобуглецевих сплавів», за обсягом експериментальних даних і теоретичних узагальнень, актуальністю, науковою новизною та практичною цінністю отриманих результатів відповідає вимогам п. 9, 11 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника” щодо кандидатських дисертацій, а її автор Каверинський Владислав Володимирович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент,
провідний науковий співробітник
відділу синтезу та спікання надтвердих
матеріалів при екстремальних p , T параметрах
Інституту надтвердих матеріалів
ім. В.М. Бакуля НАН України
доктор технічних наук,
старший науковий співробітник

М.П. Беженар

Підпис д. т. н. М.П. Беженара засвідчую:
в.о. Вченого секретаря Інституту надтвердих
матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, к.т.н.

Ю.О. Мельнічук

