

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **Петраша Костянтина Миколайовича** «Закономірності керованого реакційного спікання, процесів структуроутворення та формування властивостей жаростійких сплавів на основі нікелю» поданої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали.

Актуальність теми дисертації та відповідність роботи спеціальності 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали

Розвиток сучасної промисловості супроводжується зростанням вимог до матеріалів конструкційного та функціонального призначення, які мають забезпечувати високі характеристики жаростійкості, можливості працювати в екстремальних умовах високих температур, окислювального середовища, значних циклічних навантажень, контактної втоми, тощо, що і визначає експлуатаційні властивості матеріалу.

Основний прогрес в сфері розробки нового покоління функціональних матеріалів пов'язаний із розробкою нових жароміцних і жаростійких матеріалів на основі нікелю з добавками рідкоземельних матеріалів, які виступають як дисперсні зміцнюючі добавки. Проте ряд недоліків таких матеріалів, пов'язаних із особливостями технологічних процесів, а саме високий вміст домішок після механохімічного синтезу, що знижує реакційну здатність компонентів при спіканні, обмежує широке застосування даних сплавів у промисловості. Одним із способів активації процесу спікання жаростійких сплавів на основі нікелю є введення до складу реакційних компонентів, таких як алюміній, титан, цирконій тощо. Такий підхід забезпечує проходження екзотермічних реакцій при утворенні інтерметалідів та збільшення теплової енергії в процесі реакційного спікання, що прискорює сплавоутворення компонентів. З іншого боку, синтез інтерметалідів може супроводжуватись процесами розуцільнення заготовок, що приводить до зниження фізико-механічних властивостей матеріалів.

Тому, керування процесами реакційного спікання і, як наслідок, властивостями жаростійких нікелевих сплавів є актуальною задачею.

Актуальність роботи підтверджується також і тим, що дана дисертація є узагальненням наукових результатів, отриманих за участю автора при виконанні науково-дослідних тем в рамках тем відомчого замовлення в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

З погляду вищезазначеного, надана до розгляду дисертаційна робота є актуальною, а представлений матеріал наукових досліджень змістовно відповідає спеціальності 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі, їх достовірність

Аналіз дисертації та автореферату Петраша К.М. встановив, що висунуті наукові положення, висновки та рекомендації, які викладені в роботі, повною мірою обґрунтовані на підставі глибокого аналізу здобувачем літературних джерел, що стосуються жаростійких сплавів, а також результатів власних досліджень.

Достовірність результатів роботи забезпечена коректністю постановки задач і застосуванням сучасних методів лабораторного експерименту з використанням сучасного лабораторного устаткування, стандартних методів випробувань і сертифікованих вихідних компонентів. Вона підтверджується зіставленням отриманих результатів з відомими аналітичними й експериментальними даними і їх інтерпретацією, що узгоджується з існуючими теоретичними розробками в галузі матеріалознавства.

Наукова новизна отриманих у роботі результатів.

У дисертаційній роботі одержано ряд нових теоретичних та експериментальних результатів. До найбільш вагомих наукових положень, отриманих в результаті виконання роботи, на мій погляд відносяться наступні:

1. Автором вперше проведено моделювання процесу реакційної взаємодії в системах Ni-Al, як основній реакційній складовій розроблюваних жаростійких ніхромів, а також Ti-Al, як перспективного припою для них, з урахуванням впливу температурної залежності рівноважної концентрації тугоплавкого компонента в перитектичній рідині на характер термодинамічної траєкторії. Встановлено діапазони значень керуючих параметрів (констант швидкостей процесів, температур ініціювання реакції і зовнішнього середовища), що визначають ту чи іншу термодинамічну траєкторію.

2. Вперше експериментально встановлено колективну природу взаємодії в порошкових реагуючих системах Ni-Al, Ti-Al, Ni-Ti, Ni-Sn, Cu-Ti, Cu-Sn за результатами дослідження термодинаміки реакційних процесів, ініційованих контактним плавленням.

3. Вперше експериментально підтверджено автоколивальні зміни температури в області твердодіагностичного стану досліджених у роботі систем. Встановлено асинхронні зміни температури за довжиною зразків, починаючи від поверхні нагріву, що свідчить про хвильове поширення тепла. Розкрито, що поведінка реакційної системи може бути незалежною в різних локальних об'єктах порошкових заготовок, коли термодинамічні траєкторії в них суттєво різняться за своїм характером.

4. Вперше встановлено, що введення певної кількості хімічно інертних добавок локалізує реакційні процеси, які є причиною появи пор великого розміру. А дрібні пори (вакансії), утворені за рахунок уніполярної дифузії, беруть участь у масопереносі і роблять можливим протікання процесу спікання на пізніх стадіях.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

За матеріалами дисертації опубліковано **33** наукові праці, зокрема **14** статей у фахових вітчизняних та закордонних періодичних виданнях в галузі технічних наук, з яких **2** статті у виданні, що індексується в наукометричних базах даних «Scopus», **18** тез доповідей у збірниках відповідних наукових конференцій та **патент** України на корисну модель.

Вказані публікації, в цілому, відображають основний зміст дисертації, об'єм і характер проведених теоретичних і практичних досліджень. Аналіз друкованих праць дає підставу вважати, що наукові положення, висновки та рекомендації, які викладено в дисертаційній роботі, повністю висвітлено в наукових працях.

Дисертація та автореферат написані грамотно, лаконічно, стиль викладення матеріалів досліджень, наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечує легкість і доступність їх сприйняття. Автореферат дисертації повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Оцінка змісту дисертації, її завершеності та відповідності встановленим вимогам

Дисертаційна робота Петраша К.М. складається зі вступу, **6** розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Викладена на **221** аркуші, включає **8** таблиць, **115** рисунків, **4** додатки, список використаних джерел із **104** найменувань.

У **вступі** належним чином обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету та задачі дослідження, відображено наукову новизну і практичну цінність роботи, наведено відомості щодо апробації роботи та публікації за темою дисертації.

В **першому** розділі наведено ґрунтовний аналіз літературних даних щодо технологій створення матеріалів з новим рівнем фізико-механічних та функціональних властивостей. Проведено огляд основних світових промислових технологій отримання дисперсно-зміцнених металевих сплавів, зокрема німоніків та інконелів, і наведено їх основні фізичні властивості. Проаналізовано основні підходи і принципи математичного опису взаємодії в порошкових системах за участю екзотермічних реакцій, ініційованих контактним плавленням, що були запропоновані в роботах різних дослідників цих процесів. Окремо звернено увагу на синергетичний підхід при моделюванні та різні модифікації математичних моделей опису реакційних процесів, що базуються на ньому.

За результатами критичного аналізу літературних даних сформульовано мету та визначено основні завдання досліджень.

У **другому** розділі описано методи та методики, що використовувалися при експериментальних та теоретичних дослідженнях. Перелічено вихідні матеріали та описано устаткування, використане в роботі. Для розуміння взаємозв'язку та ролі процесів і умов при реакційній взаємодії в рамках теоретичних досліджень використано синергетичний підхід Солнцева В.П.,

оснований на локальному уявленні проточного реактора, в якості якого розглядається ділянка рідини, де реакційні процеси протікають в кінетичній області. Також описано стандартні методи досліджень мікроструктури, фазового і хімічного складу матеріалу, жаростійкості, механічних і функціональних властивостей.

У **третьому розділі** наведено результати математичного моделювання реакційних процесів в перитектичних та евтектичних системах. Запропонована модель підтверджує, що за різних значень параметрів можливі різні термкінетичні траєкторії, як то різке падіння чи зростання температур, тепловий вибух чи термкінетичні коливання, при яких в реальних процесах забезпечується реакційне спікання зі значною усадкою пористих пресовок. Побудовано поверхні залежностей частоти термкінетичних коливань від значень констант швидкостей процесів розчинення та хімічної реакції. Проведено оцінку ролі фактору теплового випромінювання шляхом порівняння траєкторії зміни температур без врахування та при входженні цього фактору теплопереносу в термкінетичну модель для систем Ti-Al та Ni-Al.

У **четвертому розділі** представлено результати дослідження експериментальної термкінетики, що спостерігається при спіканні модельних порошкових реакційних систем за різних співвідношень реагуючих компонентів. Встановлено характер реакційної взаємодії, що проявляється переходом від лінійного росту температури під час рівномірного нагріву до різкого експоненціального підйому температури, це свідчить про початок процесу самозагострення унаслідок саморосповсюджувального високотемпературного синтезу (CBC). Досліджено роль концентрації компонентів реакційної суміші в процесах взаємодії та показано, що найбільша швидкість росту температури системи спостерігається при стехіометричному співвідношенні компонентів.

У **п'ятому розділі** представлено результати вивчення закономірностей спікання як чистих подвійних реакційних систем нікелю з оловом Ni-(20%, 25%, 36%, 50%, 67,5%, 75%, 80%)Sn, міді з оловом Cu-10%Sn, міді з алюмінієм Cu-(20%, 30%, 85%)Al, так і систем з різним вмістом інертних не змочуваних (CaF_2 , Y_2O_3 , ZrO_2) та слабо (Y_2O_3 в системах з алюмінієм і міддю) і сильно (Si_3N_4 , Y_2O_3 в системах титану з алюмінієм без розчинення тугоплавкої складової) взаємодіючих домішок за різних температур, тривалості спікання і пористості сирих пресовок. Виявлено, що на початковій стадії спікання зразки практично усіх досліджених порошкових подвійних систем густиною понад 80 % дають значний ріст об'єму. Але з часом він сповільнюється і змінюється тенденцією до усадки, яка, як правило, з певного моменту часу припиняється. Це пов'язано з тим, що великі пори, що виникли при коагуляції численних менших, не зникають. Виникнення великих каверн пов'язано із реакційною кристалізацією інтерметалідів. Показано, що введення певної кількості хімічно інертних домішок локалізує реакційні процеси в об'ємі пресовок і не дає змоги дрібним порам збиратися

в каверни, що сприяє придушенню росту пресовок і приводить до значної усадки.

У шостому розділі представлено практична реалізація результатів теоретичних та експериментальних досліджень процесів реакційного спікання металічних композицій, що містять не взаємодіючі сполуки, а також розроблено технологія спікання жароміцних та жаростійких дисперсно-зміцнених сплавів на основі ніхрому і термореакційна пайка жаростійких конструкцій авіакосмічної техніки із заготовок цих матеріалів. На основі одержаних результатів шляхом багаторазових холодних прокаток з відпалом та подальшої термореакційної пайки отримано великогабаритний макет кромки повітрозбірника гіперзвукового літака, матеріал якого за своїми характеристиками значно перевершує всі технічні вимоги до нього.

Дисертаційна робота містить науково обґрунтовані та раніше не захищені наукові положення, якісний експериментальний матеріал і достовірні, чітко сформульовані висновки, що в сукупності може бути охарактеризовано як успішне вирішення наукової проблеми.

Практичне значення результатів роботи

Автором розроблено технологію реакційного спікання порошкових пресовок дисперсно-зміцнених нікелевих сплавів та отримано, на основі неї, нові жаростійкі сплави ніхрому Ni-20Cr з вмістом алюмінію до 6 % і оксиду ітрію (Y_2O_3) до 1,5 %.

Відпрацьовано режими прокатки масивних заготовок товщиною близько 40 мм і тонких листів до 0,1 мм з цих сплавів.

Розроблено склади припоїв та відпрацьовано технологію термореакційного паяння одержаних дисперсно-зміцнених ніхромів, яку успішно застосовано при пайці складових частин макету кромки повітрозбірника гіперзвукового літака і створенні конструкцій теплозахисних стільникових панелей багаторазових космічних апаратів.

Результати досліджень застосовуються на ДП «КБ «Південне» при створенні перспективних конструкцій і виробів ракетно-космічної техніки, які працюють в умовах аеродинамічного нагріву в середовищі повітря за максимальних температур до 1200 °C, що підтверджується актом впровадження наукових та практичних результатів.

Загальні зауваження щодо змісту дисертації

Попри загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи, у ній присутній ряд недоліків, по яких можуть бути сформульовані наступні зауваження:

1. В роботі зазначається: «...спостерігається падіння усадки через ініціювання процесу розкладу нітридів хрому і виділення азоту», як це підтверджується? Чи проводився аналіз на вміст азоту у вихідних порошках, щоб стверджувати про утворення нітридів хрому?

2. Не обґрунтовано вибір інертних добавок, за яким принципом їх обирали? Наприклад, добавка CaF_2 , що плавиться вже при температурі 1300 °C може вступати в обмінну взаємодію із оксидами металів.

3. В роботі на рис. 6.3 (у авторефераті рис. 14) наводиться мікроструктура сплаву $\text{Ni-20Cr-5,7Al-1,5Y}_2\text{O}_3$ у відображених електронах і говориться про утворення зерен дисперсного інтерметаліду, проте на рентгенограмі даного сплаву (рис. 6.5, у авторефераті рис. 15) показано утворення гомогенного твердого розчину ніхрому без інтерметалідів.

4. В переліку посилань практично відсутні посилання на закордонні роботи (всього дві: 1952 та 1964 року), також відсутні сучасні посилання за останні 10 років.

5. В роботі присутні деякі не відповідності по термінології, наприклад в авторефераті на стор. 14 рис. 13 «Кінетика реакційного спікання...», кінетика це залежність від часу, а на графіку представлені залежності усадки і відносної щільності від температури.

6. Невірно наведено розмірність густини у таблиці 6.5 (у авторефераті табл. 1), замість $\text{м}^3/\text{кг}$, має бути $\text{кг}/\text{м}^3$. Також на рис. 6.24 (у авторефераті рис. 16) не зрозуміло до чого відносяться позначення 1 і 2.

Загальний висновок по дисертації.

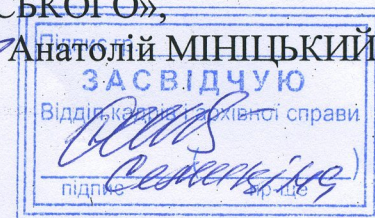
Зроблені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Вважаю, що дисертаційна робота Петраша К.М. є завершеною науковою працею, містить одержані автором нові наукові та прикладні результати в галузі порошкової металургії та функціональних матеріалів, які в сукупності розв'язують актуальні науково-технічні проблеми розробки основ керування реакційним спіканням та формування властивостей жаростійких сплавів на основі нікелю.

Автореферат повною мірою відповідає змісту та основним положенням дисертації, а робота загалом повністю відповідає вимогам пунктів 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567; її зміст відповідає паспорту спеціальності 05.16.06 – Порошкова металургія та композиційні матеріали, а автор дисертації – Петраш Костянтин Миколайович, заслуговує присудження науковою ступеня кандидата технічних наук за відповідною спеціальністю.

Офіційний опонент,
доцент кафедри високотемпературних матеріалів
та порошкової металургії Національного технічного
університету України «КПІ імені Ігоря СІКОРСЬКОГО»,
кандидат технічних наук

Підпис Анатолія МІНЦЬКОГО ЗАСВІДЧУЮ

Учений секретар
КПІ імені Ігоря СІКОРСЬКОГО



Анатолій МЕЛЬНИЧЕНКО

