



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный
технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

ул. Молодогвардейская, 244,
гл. корпус, г. Самара, 443100
Тел.: (846) 278-43-11, факс (846) 278-44-00
E-mail: rector@samgtu.ru
ОКПО02068396, ОГРН1026301167683,
ИНН 6315800040, КПП 631601001

23.11.2023 № 01.10.05/3660

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор –
проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Самарский
государственный технический
университет», доктор
технических наук, профессор



Пеняшев Максим Владимирович

«23» ноября 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Агеева Максима Игоревича
на тему «Получение порошков жаропрочных никелевых сплавов и их
применение в аддитивных технологиях», представленной на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности
2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность темы

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) обладают высокими эксплуатационными характеристиками и широким диапазоном применения. Однако при производстве сложнопрофильных изделий из ЖНС возникают проблемы, связанные с их механической обработкой и низким коэффициентом использования материалов, в связи с чем применение технологий производства конечных изделий, максимально приближенных к конечной геометрии изделий, являются перспективными. К таким технологиям относятся гранульная металлургия и аддитивные технологии (АТ). Одним из основных методов получения сферических порошков для применения в данных технологиях является газовая атомизация (ГА), однако при производстве порошков данным методом на поверхности частиц будут присутствовать дефекты типа сателлитов. Для избавления от сателлитов предложен метод механической обработки порошков в шаровой мельнице.

Альтернативой ЖНС являются интерметаллидные сплавы на основе моноалюминида никеля, обладающие повышенной жаропрочностью и

жаростойкостью. Однако их применение ограничено низкими пластичностью и трещиностойкостью при комнатной температуре.

Актуальность диссертации заключается в применении механической обработки порошков ЖНС в шаровой мельнице для повышения физико-технологических свойств и удаления сателлитов, с их дальнейшим применением в технологии прямого лазерного выращивания (ПЛВ). Также актуальность диссертации заключается в получении сферических порошков сплавов на основе моноалюмида никеля для селективного лазерного сплавления (СЛС), используя интегральную технологию получения порошков, включающую самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), измельчение, классификацию и плазменную сфероидизацию.

Основные научные положения диссертации Агеева М.И. теоретически обоснованы, аргументированы и подтверждены экспериментально. Приведенные результаты достоверны и могут быть полезны для решения ряда прикладных задач. Особенностью работы является не только разработанные технологии получения порошков сплавов на основе никеля и их применение в АТ, но и использование большого комплекса технологического и исследовательского оборудования, получение результатов микроструктурных исследований, физико-технологических и механических свойств.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников из 149 наименований и 3 приложений. Работа изложена на 220 страницах, содержит 40 таблиц, 147 рисунков.

Во введении дана общая характеристика работы, в том числе ее актуальность, основные цели и задачи, научная и практическая значимость полученных результатов, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой анализ научно-технической литературы, в котором рассмотрены общие характеристики ЖНС, влияние легирующих элементов на свойства сплавов и области их применения. Проведен анализ технологий получения сферических порошков, и определено, что метод ГА является наиболее производительным, и порошок, полученный по данной технологии, выбран для дальнейшего применения в технологии механической обработки. Проведен анализ аддитивного производства (АП) и показано, что для производства деталей сложной формы широко используются технологии СЛС и прямого лазерного выращивания. Рассмотрены характеристики сплавов на основе моноалюминидов никеля, технологии получения сферических порошков. Для

получения порошков сферической формы из порошка-прекурсора выбран метод плазменной сфероидизации, а базовым сплавом для дальнейшего усовершенствования выбран сплав CompoNiAl-M5-3 (base).

Во второй главе описаны характеристики исходных материалов, технологического и аналитического оборудования, а также приведены методики исследования. Порошки ЖНС получали методом ГА на установке VIGA на площадях компании ООО «Гранком», а дальнейшую обработку проводили в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ). Полученный порошок использовали в технологии ПЛВ на установке «ИЛИСТ-L».

Сферический порошок никелевых сплавов на основе моноалюминид никеля получали по двум интегральным технологиям: 1 – центробежная СВС- металлургия, механическое измельчение слитков, воздушная классификация, обработка в потоке термической плазмы и ультразвуковая очистка порошка; 2 – синтез из элементов, механическое измельчение спеков, воздушная классификация, обработка в потоке термической плазмы и ультразвуковая очистка порошка. Полученный порошок применяли в технологиях горячего изостатического прессования (ГИП) и СЛС. Приведено описание перечня основного аналитического оборудования и методов исследования, в том числе структурных исследований на растровом электронном микроскопе и кристаллической структуры фазовых составляющих методом просвечивающей электронной микроскопии. Описана методика испытаний сплавов на жаростойкость при проведении окислительных отжигов.

Третья глава содержит результаты по оптимизации режимов механической обработки распыленных порошков. Для этого проводилась механическая обработка порошка ЭП648 на 44-х режимах, при которых варьировались размеры шаров, режимы вращения барабанов, время обработки и соотношение масс шаров и шихты. Исследованы физические и технологические свойства обработанных порошков: текучесть, насыпная плотность и плотность утряски. Анализ результатов позволил выбрать наиболее предпочтительный режим обработки для апробации на опытной партии порошка из сплава ВЖ159, и его дальнейшего применения в технологии ПЛВ. При оптимальном режиме механической обработки скорость истечения порошка снизилась на 4,0 с, по сравнению с исходным порошком, насыпная плотность увеличилась на 0,59 г/см³, а плотность утряски – на 0,41 г/см³. Также проведено исследование влияния механической обработки на фактор формы порошка, и определено, что количество частиц сферической формы увеличилось с 44 % до 51 %. Из исходного и обработанного порошков ВЖ159 методом ПЛВ были построены

заготовки для определения механических свойств и модельные образцы турбинной лопатки 5-й ступени. Результаты механических свойств на растяжение показали близкие значения, что свидетельствует о возможности применения исследуемого способа обработки в технологии ПЛВ. Образцы модельной лопатки имеют бездефектную структуру.

Четвертая глава посвящена исследованию структуры и свойств сплавов, полученных по технологии центробежной СВС- металлургии. Для углубленных исследований выбран сплав $\text{base}+15\%\text{Mo}$. Проведена оптимизация режимов плазменной сфероидизации порошка и параметров СЛС, в результате которых определены оптимальные параметры. Степень сфероидизации составила 95 %, а остаточная пористость оптимального режима СЛС – менее 0,3 %. Выполнены комплексные структурные исследования и механические испытания образцов в различных состояниях: СВС-М, СВС-М+ТО, ГИП, СЛС, СЛС+ГИП, СЛС+ГИП+ТО. Наивысшими механическими свойствами при комнатной температуре обладал сплав в состоянии СЛС+ГИП+ТО: $\sigma_{\text{в}} = 2318$ МПа, $\sigma_{0.2} = 970$ МПа, $\varepsilon = 7,0$ %, что связано с выделением высокодисперсных частиц избыточной фазы (Cr, Mo), а также формированием прочных когерентных межфазных границ между $\text{Cr}_3\text{Mo}_3\text{C}$ и $(\text{Mo}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_x\text{B}_y$. В исследуемом сплаве $\text{base}+15\%\text{Mo}$ была определена иерархическая трехуровневая структура.

При исследовании окислительной стойкости сплавов установлено положительное влияние микролегирования сплава цирконием. Степень окисления сплава $\text{base}+0,5\%\text{Zr}$ в течение 30 ч составила 21 г/м³. Оксидный слой Al_2O_3 , с распределенными в нем включениями ZrO_2 , тормозит процесс внешней диффузии кислорода и азота в сплав, тем самым повышая значение жаростойкости. Также методом ПЭМ ВР в оксидном слое Al_2O_3 установлена фаза $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_{0.5}$, которая снижает каталитическую активность и блокирует внешнюю диффузию кислорода и азота.

В пятой главе представлены результаты исследования структуры и свойств сплавов, полученных по технологии элементного синтеза, их окислительная стойкость, а также оптимизация режимов процессов плазменной сфероидизации и СЛС. Для углубленных исследований определен сплав с наилучшей жаропрочностью при 900 °С. Им оказался сплав $\text{base}+1\%\text{Nb}-0,9\%\text{Hf}$ со следующими характеристиками: $\sigma_{\text{в}} = 595$ МПа, $\sigma_{0.2} = 607$ МПа, $\varepsilon = 7,2$ %. Установлено, что в матрице данного сплава находятся наноразмерные когерентные частицы $\alpha\text{-Cr}$, а на границах зерен – упрочняющие фазы Лавеса, Гейслера, оксида гафния и твердых растворов на основе тугоплавких элементов.

При оценке влияния степени легирования молибденом на окислительную стойкость сплавов установлено образование летучих оксидов MoO_3 , Mo_3O_4 , CoMoO_4 , которые разрушают целостность защитного слоя, а при увеличении содержания молибдена снижается высокотемпературная окислительная стойкость. Включения HfO_2 , равномерно распределенные по границам зерен, подавляют диффузию кислорода внутрь алюминидов никеля.

При оптимизации процесса плазменной сфероидизации получен порошок со степенью сфероидизации 98 %, а в результате оптимизации режимов СЛС получены образцы с остаточной пористостью менее 0,3 %.

Структура ГИП-образцов из сфероидизированного порошка имеет трехуровневую иерархическую структуру: 1-й – зерна β -фазы размером 10 мкм; 2-й – субмикронные частицы α -Cr и HfO_2 вдоль межзеренных границ, замедляющих диффузионную ползучесть Кобла; 3-й – когерентные нановыделения α -Cr, Ni_2NbAl и (Hf, Nb), в матрице, снижающих скольжение матричных дислокаций. Сплав в состоянии СЛС+ГИП+ТО имеет повышенный уровень термомеханических свойств при 900 °C: $\sigma_B = 575$ МПа, $\sigma_{0.2} = 498$ МПа, $\varepsilon = 28,0$ %, что связано с уменьшением размеров дисперсных термостабильных частиц и их равномерному распределению. In situ испытания на растяжение в колонне ПЭМ с помощью устройства Push-to-Pull показали, что дисперсные фазы Лавеса, Гейслера, а также карбиды повышают механические свойства сплава. Однако скопления и конгломераты упрочняющих фаз приводят к преждевременному разрушению, в связи с локализацией напряжений на границе раздела фаз.

Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Механическая обработка распыленных порошков свариваемых жаропрочных никелевых сплавов в шаровой вращающейся мельнице при водопадном режиме перемещения шаров позволяет устранить дефекты типа «сателлиты», обеспечив овализацию частиц по механизму галтовки, что обеспечивает рост насыпной плотности на 13-15%, плотности утряски на 8-10%, улучшению текучести на 25-30%.

2. Литые СВС-сплавы на основе моноалюминидов никеля с цирконием имеют повышенную жаростойкость при скорости окисления на воздухе при $T = 1150$ °C не более 0,7 г/(м²·час), что обусловлено допированием оксида алюминия наноразмерными выделениями фазы $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_{0.5}$, снижающими каталитическую активность, блокирующими внешнюю диффузию кислорода и азота.

3. За счет дисперсных выделений фазы Cr(Mo) размером 150-400 нм на границе зерен β -фазы и размером 20 нм в теле дендритных ячеек сплава с 15% молибдена, термическая обработка при 1250 °С увеличивает предел прочности при сжатии на 150 МПа, а в результате формирования когерентных межфазных границ зерен $(Mo_{0,8}Cr_{0,2})_xV_y$ и Cr_3Mo_3C прочность сплава в состоянии СЛС+ГИП+ТО достигла значения 2318 МПа.

4. В режиме *in situ* методом push-to-pull в колонне ПЭМ установлено, что в β -сплаве с 1% Nb и 0,9% Hf упрочняющие фазы Лавеса Co_2Nb и Cr_2Nb , Гейслера Ni_2AlHf и карбидов $(Hf_xNb_y)C$ повышают временное сопротивление деформации при растяжении с 1360 МПа до 1870 МПа, а конгломераты этих фаз являются концентраторами напряжений и приводят к преждевременному разрушению сплава вследствие локализации напряжений на границе раздела зерен.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Применение овализованного порошка в технологии ПЛВ позволило получать изделия с литой бездефектной структурой и остаточной пористостью менее 0,5 %. Из овализованных распыленных порошков никелевого сплава ВЖ159 в АО «Русполимет» построены модельные образцы турбинной лопатки 5-й ступени с точным геометрическим соответствием цифровой модели. Разработанный способ обработки распыленных порошков в шаровой вращающейся мельнице рекомендован к применению на предприятиях АО «Русполимет».

2. Разработана и зарегистрирована технологическая инструкция на процесс изготовления узкофракционных сферических СВС-порошков из сплавов на основе моноалюминиды никеля (ТИ 59-11301236-2023).

3. В депозитарии НИТУ «МИСИС» зарегистрировано ноу-хау № 10-732-2021 ОИС от 02 июля 2021 г «Состав иерархически-структурированного жаропрочного сплава на основе моноалюминиды никеля и способ получения узкофракционного порошка сочетанием методов центробежного СВС-литья и плазменной сфероидизации.

4. В оптимальных технологических режимах процесса СЛС при использовании узкофракционного сфероидизированного порошка β -сплава изготовлены модельные образцы рабочей лопатки турбины и сопла жидкостного ракетного двигателя (ЖРД).

По материалам диссертации имеется 17 публикаций, в том числе 6 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 10 тезисов докладов в сборниках трудов международных конференций и 1 «Ноу-хау».

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, достаточно обоснованы и экспериментально проверены. Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы подтверждаются большим объемом экспериментальных данных, их корректной обработкой и анализом в сравнении с современной литературой, применением широкого спектра современного технологического и аналитического оборудования.

Основные достоинства и недостатки по содержанию диссертации

Диссертационная работа Агеева М.И. выполнена на высоком научном уровне. Полученные результаты обладают научной новизной и имеют большое практическое значение.

К замечаниям по содержанию диссертации и автореферата следует отнести следующее:

1. В работе не приведено обоснование выбора легирующих элементов.
2. В работе приведены результаты гранулометрического состава с использованием логарифмической шкалы измерения, что затрудняет восприятие полученных результатов.
3. Не раскрыты режимы механической обработки в шаровой мельнице распыленных порошков ЖНС.
4. В тексте диссертации сказано, что при *in situ* механических испытаниях на растяжение ультратонких ламелей, с одной стороны, мелкодисперсные фазы Лавеса, Гейслера и карбидов приводят к повышению временного сопротивления деформации при растяжении, а с другой стороны, эти же упрочняющие мелкодисперсные фазы являются концентраторами напряжения и приводят к преждевременному разрушению сплава. Требуются дополнительные пояснения от автора.
5. На рисунке 141 диаграмма деформации при испытаниях на растяжение в устройствах Push-to-Pull приведена в нестандартном виде, а также приведены обозначения на английском языке.
6. По тексту работы имеются отдельные грамматические и стилистические неточности и опечатки.

Перечисленные замечания, тем не менее, не снижают теоретической и практической значимости диссертационной работы.

Заключение

Диссертация «Получение порошков жаропрочных никелевых сплавов и их применение в аддитивных технологиях» представляет собой законченное исследование, и она соответствует всем предъявляемым требованиям,

предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842, а ее автор, Агеев Максим Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.5.6. Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Отзыв принят на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Агеева М.И. на заседании кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по результатам обсуждения диссертации Агеева М.И. 22.11.2023 года, протокол № 3.

Авторы отзыва дают согласие на обработку своих персональных данных.

Зав. кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», доктор физико-математических наук (01.04.17 – Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва), профессор


Амосов
Александр Петрович

Ученый секретарь кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», кандидат технических наук (05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов), доцент


Пугачева
Татьяна Михайловна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»).

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус.

Тел.: (846) 278-43-11, Факс (846) 278-44-00, E-mail: rector@samgtu.ru

Подписи Амосова А.П. и Пугачевой Т.М. заверяю.

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ».

доктор технических наук




Малиновская
Юлия Александровна

« 23 » ноября 2023 г.