

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Буравлевой Анастасии Александровны  
«ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА  
КОМБИНАЦИЯМИ МЕТОДОВ МЕХАНОСИНТЕЗА/АКТИВАЦИИ И  
ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по  
специальности 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки)

### АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Исследования материалов на основе карбидов переходных металлов идут в мире широким фронтом, поскольку рассматриваемые соединения обладают уникальными сочетанием свойств, включая чрезвычайно высокую температуру плавления, пластичность при высоких температурах, исключительно высокую твердость, износостойкость и т.д. Спеченные твердые сплавы имеют в современной технике очень большое значение. Наиболее распространенное применение твердые сплавы нашли в качестве режущих, износостойких, буровых и штамповых материалов. В настоящее время твердые сплавы приобретают все большую популярность в качестве материалов конструкций, эксплуатируемых в условиях высоких температур и агрессивных сред. Не смотря на большой интерес к изучению механизмов спекания твердых сплавов на основе карбида вольфрама, в настоящее время среди исследователей нет единого мнения в отношении доминирующих механизмов спекания и характера влияния на кинетику спекания состава и способа получения порошков.

Традиционные способы получения порошков карбидов характеризуются жесткими технологическими условиями синтеза и низкой скоростью твердофазной реакции, в связи с чем задача поиска альтернативных подходов к синтезу высококачественных порошков карбида вольфрама является весьма актуальной.

Использование традиционных методов спекания (таких как свободное спекание или горячее прессование), отличительной особенностью которых являются малые скорости нагрева и длительные выдержки при повышенных температурах, необходимые для устранения пористости, приводит к образованию  $\eta$ -фазы (кубического твердого раствора вольфрама и углерода в кобальте), появление которой приводит к катастрофическому снижению физико-механических свойств твердых сплавов. Поиск технологических решений, позволяющих предотвратить образование  $\eta$ -фазы, например за счет снижения длительности процесса спекания, также является актуальной задачей.

Таким образом, актуальность диссертационного исследования Буравлевой А.А., состоящего в установлении закономерностей влияния параметров высокоэнергетического механохимического синтеза, механической активации и электроимпульсного (искрового) плазменного спекания (ЭИПС) на структуру и физико-механические свойства твердых сплавов на основе карбида вольфрама не вызывает сомнений.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), описания исследуемых объектов и используемых методик (глава 2), описания и анализа экспериментальных результатов синтеза (глава 3), спекания (глава 4), аттестации параметров структуры и свойств (глава 5), выводов.

Диссертация имеет приложение со включенными в него актами использования результатов диссертационной работы в учебном процессе организации, в которой выполнена работа.

В диссертации автором представлены новые закономерности влияния концентрации полиметилметакрилата (ПММА) на полноту протекания магнетермической реакции восстановления (образования) частиц WC (без  $W_2C$ ) в составе полидисперсной фракции. Использован метод высокоэнергетического помола, инициирующий механохимическую реакцию. Автор использует относительно доступное исходное сырье на основе оксида вольфрама(VI) с добавлением избыточного углерода в виде промышленно выпускаемой коммерчески доступной сажи марки ПМ-15. Автор также использует ПММА как добавку, способную переходить в парогазовую фазу при механодеструкции, одновременно высвобождая избыточный свободный углерод для обеспечения полноты образования частиц WC. Показано, что ПММА также оказывает положительное влияние на диспергирование WC в процессе синтеза. Автором представлен способ очистки порошков от загрязняющего побочного продукта реакции (MgO), заключающийся в химической отмывке продуктов синтеза в растворе HCl при низких субкритических параметрах среды (до 130°C при  $P \leq 2$  атм). В работе также представлен подход к синтезу TiC прямой реакцией взаимодействия порошка титана с углеродом. Представлены закономерности изменения размера частиц и фракций в составе смеси в зависимости от количества циклов размола.

Автором представлены результаты исследования дилатометрических кривых, полученных в условиях ЭИПС исследуемых порошковых систем. Показано, что ЭИПС порошковых композиций WC с 10 мас.% связующего на основе металлов Co, Fe, Ni, Ni/Fe протекает в две стадии с резкой интенсификацией уплотнения при достижении температуры ~900 °C (для WC-10 мас.%Co), ~940 °C (для WC-10 мас.%Fe), ~735 °C (для WC-10 мас.%Ni).

Автором исследованы фазовый состав, микроструктура и механические характеристики полученных твердых сплавов. Показано, что ЭИПС смеси WC с кобальтовой связкой приводит к формированию беспористой структуры, характеризующейся равномерным распределением кобальта. Изучены структурные отличия твердых сплавов с различной связкой (Co, Fe, Ni, Ni/Fe). Исследованы микроструктура и физико-механические свойства твердых сплавов WC-10мас.%Cr и WC-10мас.%Ti, полученных методом ЭИПС. Исследованы фазовый состав и микроструктура твердых сплавов WC-5мас.%TiC-10мас.%Co и WC-3мас.%TiC-4мас.%TaC-12мас.%Co. Экспериментально установлено, что спекание композиций WC-Co, WC-Fe, WC-Ni, WC-Ni/Fe, а также сплавов систем WC-5мас.%TiC-10мас.%Co и WC-3мас.%TiC-4мас.%TaC-12мас.%Co, не приводят

к образованию фаз полукарбида  $W_2C$  и промежуточных фаз  $Co_3W_3C$ ,  $Co_6W_6C$ ,  $Ni_3C$  и  $Ni_3W_3C$ . Автор подтверждает результатами своей работы, что примененные в настоящей работе параметры спекания (скорость спекания, параметры давления и температура выдержки) могут рассматриваться по критерию фазообразования для перечисленных выше систем как оптимальные.

### НАУЧНАЯ НОВИЗНА

Научная новизна результатов, представленных в диссертационной работе Буравлевой А.А. не вызывает сомнения. Научная новизна заключается:

1) в разработке методики получения порошка WC методом механохимического синтеза полимерсодержащей шихты  $WO_3$ -Mg- $C_{(сажа)}$ -ПММА с установлением оптимального состава и концентрации компонентов, обеспечивающих полноту протекания реакции образования WC без нежелательных продуктов реакции (полукарбид  $W_2C$ );

2) в установлении двухстадийного характера усадки порошковых смесей WC-10мас.%Co, WC-10мас.%Fe, WC-10мас.%Ni, WC-10мас.%Ti, WC-10мас.%Cr, WC-8мас.%Ni-8мас.%Fe, WC-5мас.%TiC-10мас.%Co и WC-4мас.%TiC-3мас.%TaC-12мас.%Co в условиях ЭИПС;

3) в демонстрации характера влияния добавок Cr и Ti кинетику усадки, структуру и свойства твердых сплавов на основе WC.

### ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Теоретическая и практическая значимость работы Буравлевой А.А. заключается в следующем:

– доказаны целесообразность и эффективность комбинации методов механохимического синтеза/активации с ЭИПС для получения твердых сплавов на основе WC; представлены сведения о фазо- и структурообразовании, а также установлены физико-механические свойства новых твердых сплавов, изготовленных комбинациями перечисленных методов в составе с металлическими связующими Co, Fe, Ni, Fe/Ni, Cr, Ti и карбидными компонентами TiC, TaC;

– установлены соотношения концентраций основных компонентов  $WO_3$ , Mg,  $C_{(сажа)}$  и механодеформируемого ПММА при оптимальных параметрах процесса синтеза для получения полидисперсного порошка монокарбида WC из полимерсодержащей шихты  $WO_3$ -Mg- $C_{(сажа)}$ -ПММА в условиях сухого размола в энергонапряженной вибрационной мельнице; разработан эффективный способ очистки порошков WC от загрязняющего их побочного продукта реакции ( $MgO$ ) обработкой в гидротермальном растворе HCl.

– разработаны режимы ЭИПС порошковых смесей композиций WC-10мас.%Co, WC-10мас.%Fe, WC-10мас.%Ni, WC-10мас.%Ti, WC-10мас.%Cr, WC-8мас.%Ni-8мас.%Fe, а также сплавов систем WC-5мас.%TiC-10мас.%Co и WC-4мас.%TiC-3мас.%TaC-12мас.%Co.

– результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс Дальневосточного федерального университета.

## ДОСТОВЕРНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием широко апробированных методик исследований и публикациями в реферируемых журналах. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

## ЗАМЕЧАНИЯ К ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

При анализе материалов, приведенных в диссертации, возникли следующие вопросы и замечания:

1.1. Глава 4. Проведение анализа первичных экспериментальных данных по линейной усадке спекаемых образцов без учета вклада термического расширения, связанного с термическим расширением графитовой оснастки и металлических элементов пресса установки ЭИПС, представляется методологически неверным.

1.2. Глава 4, п. 4.1.1. Представляется недостаточно обоснованной необходимость сравнительного анализа начального этапа спекания (стадия 1). Образцы, получаемые из порошка одного состава ( $WC-10\text{мас.}\%Co$ ) и нагреваемые до различных конечных температур спекания одинаково проходят начальную стадию нагрева. Таким образом, схожий характер уплотнения на стадии 1 отражает не более чем воспроизводимость начальной стадии нагрева. Аналогичное замечание к п. 4.1.4. (рисунок 4.4).

1.3. Глава 4, п. 4.1.1. Автор указывает на то, что расплавление кобальта, при температурах более  $1200\text{ }^{\circ}C$ , и его последующее выдавливание на периферию спекаемого образца отчетливо прослеживается на дилатометрической кривой, однако в работе отсутствуют дилатометрические кривые систем  $WC-10\text{мас.}\%Co$ , построенные при температурах выше  $1200\text{ }^{\circ}C$ .

1.4. Глава 4, п. 4.1.1. Автор связывает начальный этап спекания (стадию 1) с разрушением и перегруппировкой частиц порошка. Максимум скорости усадки на стадии 1 для всех исследованных систем соответствует температуре  $\sim 650\text{ }^{\circ}C$ . Нуждается в объяснении величина этой характерной температуры, а также причины отсутствия перегруппировки частиц при более высоких температурах (плоть до температур начала стадии 2).

1.5. Глава 4, п. 4.1.1. Представляется недостаточно обоснованным утверждение о том, что доминирующими механизмами спекания на стадии 2 являются пластическая деформация, ползучесть и вязкое течение.

1.6. Глава 4, п. 4.2.1. Представляется спорным утверждение о том, что отсутствие резкого увеличения скорости спекания  $WC-Cr$  и  $WC-Ti$  связано со слабой способностью  $Cr$  и  $Ti$  растекаться в объеме спекаемого порошка  $WC$ . Металлы с ОЦК решеткой ( $Cr$ ,  $Ti$ ) имеют меньшее количество систем скольжения по сравнению с ГЦК металлами ( $Co$ ,  $Ni$ ,  $Fe$ ), что обуславливает их меньшую склонность к пластической деформации, и как следствие приводит к меньшей усадке при спекании.

1.7. Глава 4, п. 4.3.2. Требуется пояснения фраза «... и диффузия границы зерна на границах контакта частиц...».

1.8. Глава 5. п.5.1.1. Представляется спорным утверждение о плавлении  $Co$  в процессе ЭИПС исследуемых сплавов  $WC-10\text{мас.}\%Co$ . Приведенная на рисунке

5.3 микроструктура характерна для материалов, полученных твердофазным спеканием.

1.9. Глава 5, п. 5.1.2, рис. 5.7а. Протяженность темных областей (частиц Fe) составляет ~60 мкм, что существенно отличается от заявленного в главе 3 среднего размера частиц Fe.

1.10. Глава 5. Выводы. Представляется спорным утверждение о том, что температура ЭИПС твердых сплавов почти на 200 °С ниже температур традиционных методов спекания. Такое снижение температуры связано с погрешностью в измерении – при ЭИПС температура измеряется на внешней стенке пресс-формы, реальная температура спекания оказывается выше.

По оформлению диссертации также есть ряд замечаний:

2.1. Введение. Представляется неубедительным переход от описанной автором актуальности к задачам исследования. Нуждается в объяснении выбор метода синтеза (ВМС), выбор металлических связующих (Co, Fe, Ni, Ni/Fe, Cr, Ti), выбор добавок (TiC, TaC) и значений их концентраций.

2.2. Введение. Автор указывает, что методологической основой исследования послужили государственные стандарты РФ. В тексте диссертации отсутствуют какие-либо упоминания ГОСТов и ссылки на них.

2.3. Глава 2. Отсутствует ссылка на источник, из которого заимствовано изображение, приведенное на рисунке 2.3б.

2.4. Глава 4. Приведенные в главе 4 экспериментальные зависимости автор называет «кривыми уплотнения», в то время как на графиках приведены кривые линейной усадки (и скорости линейной усадки).

2.5. Глава 4. В п.4.1.1 приведена ссылка на рисунок 4.1а (кривые зависимости скорости усадки от времени). Указанные кривые приведены на рисунке 4.1в.

Сделанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертации и общей высокой оценки работы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены научно-обоснованные решения по изготовлению твердых сплавов комбинациями методов механохимического синтеза/активации и электроимпульсного (искрового) плазменного спекания. Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 2 научно-технических конференциях, опубликованы в 8 печатных работах, в том числе 5 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, включенных в международные системы цитирования. Разработанные автором диссертационной работы технические и технологические решения по использованию полиметилметакрилата (ПММА) при синтезе порошков WC; механохимической обработке шихты и очистке шихты от загрязняющего

побочного продукта реакции (MgO) могут быть использованы в области синтеза порошков твердых сплавов.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации. Диссертация содержит 153 страницы машинописного текста, содержит 65 рисунков, 11 таблиц. Перечень библиографических источников содержит 172 наименования.

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Буравлева Анастасия Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки).

Болдин Максим Сергеевич, научный сотрудник Научно-исследовательского физико-технического института федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (НИФТИ ННГУ), кандидат физико-математических наук (специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния), без у/з.

603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/3, НИФТИ ННГУ,

тел.: +7-910-121-98-95,

e-mail: [boldin@nifti.unn.ru](mailto:boldin@nifti.unn.ru)


09.03.2023 г.

 / Болдин М.С.

«Подпись М.С. Болдина заверяю»

Ученый секретарь НИФТИ



 Л.Ю. Черноморская