

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, доцента, профессора кафедры материаловедения и физикохимии материалов ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» 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

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама (WC), включающие другие твердые тугоплавкие карбиды металлов и металлические связующие, широко распространены в промышленности. Они преимущественно используются как материалы для изготовления режущих инструментов. Высокие требования, предъявляемые современной промышленностью к изделиям на основе твердых сплавов, приводят к повышению требований к качеству порошковых компонентов, а также к дополнительным требованиям к результатам процесса получения из порошков высокоплотных компактов с последующей их термической консолидацией в готовые изделия. Несмотря на достаточно большое количество исследований, уже проведенных в этой области, интерес к исследованиям и разработкам новых технологий получения твердых сплавов сохраняется, что подтверждается возрастающим числом публикуемых работ. Этот интерес помимо прочего связан с необходимостью создания новых инструментов с улучшенным комплексом свойств, выдерживающих длительную эксплуатацию, в том числе в условиях экстремальных нагрузок.

Таким образом, разработка новых составов твердых сплавов и технологий их производства, обеспечивающих получение изделий с улучшенным комплексом свойств, несомненно является актуальной научно-технической задачей. Работа Буравлевой А.А., посвященная установлению закономерностей влияния параметров высокоэнергетического механохимического синтеза, механической активации и искрового плазменного спекания на структуру и физико-механические свойства твердых сплавов на основе WC для дальнейшего создания функциональных материалов высокой прочности на основе комбинации перечисленных методов, несомненно, является актуальной.

Общая характеристика работы

Автором проанализирована обширная научно-техническая литература, отражающая современное состояние направления синтеза твердых сплавов на основе тугоплавких металлоподобных карбидов, и представлено своё видение перспектив применения метода искрового плазменного спекания для эффективной консолидации порошковых компактов в ходе получения высокоплотных образцов сплавов с улучшенными характеристиками.

Автором предложены параметры высокоэнергетического механохимического синтеза порошков WC. Представлен подход к получению полидисперсных порошков из полимерсодержащей шихты состава WO_3 -Mg- $C_{(сажа)}$ -полиметилметакрилат. Определены оптимальные режимы и условия полноты протекания реакции, а также описан механизм диспергирования порошка в процессе синтеза. Представлен эффективный метод удаления нежелательных продуктов реакции высокоэнергетического механохимического синтеза их растворением в гидротермальных условиях в водном растворе на основе соляной кислоты.

Автором установлено влияние процесса механической активации порошковых композиций на такие параметры как гранулометрический состав и морфология стартовых смесей на основе WC, включающих карбиды TiC, TaC и металлические связующие Co, Fe, Ni, Fe/Ni, Cr, Ti.

Автором установлен механизм консолидации порошковых смесей при искровом плазменном спекании, изучена динамика этого процесса, определены стадийность уплотнения и температуры начала его интенсификации. Также определены температурные диапазоны активного уплотнения спекаемых компактов.

Автором установлено влияние металлических связующих Co, Fe, Ni, Ni/Fe, Cr и Ti на фазовый состав, микроструктуру и механические характеристики образцов, полученных комбинациями методов высокоэнергетического механохимического синтеза, механической активации и искрового плазменного спекания.

На заключительном этапе работы автором установлены структурные особенности и механические свойства твердых сплавов, полученных из механически активированных композиций.

Научная новизна диссертационной работы Буравлевой А.А. не вызывает сомнения и заключается в следующем:

– разработана методика получения порошка WC методом высокоэнергетического механохимического синтеза полимерсодержащей шихты состава WO_3 -Mg- $C_{(сажа)}$ -полиметилметакрилат и установлена оптимальная концентрация (3 мас.%) вводимого полиметилметакрилата, обеспечивающего полноту протекания реакции образования WC не загрязненного W_2C .

– установлена двухстадийность процесса консолидации порошковых смесей WC-10Co, WC-10Fe, WC-10Ni, WC-10Ti, WC-10Cr, WC-8Ni-8Fe, WC-5TiC-10Co и WC-4TiC-3TaC-12Co при искровом плазменном спекании; изучены процессы, протекающие на каждой из стадий.

– показано, что спекание твердых смесей на основе WC с порошками Cr или Ti приводит к образованию новых фаз: для WC-10Ti – W_2C , TiC и W; для WC-10Cr – смесь карбидов хрома Cr_3C_2/Cr_7C_3 . Определены механические свойства полученных твердых сплавов.

Практическая значимость диссертационной работы Буравлевой А.А. заключается в следующем:

– доказаны целесообразность и эффективность комбинации методов высокоэнергетического механохимического синтеза, механической активации и искрового плазменного спекания для получения твердых сплавов на основе WC. Представлены новые сведения о фазо- и структурообразовании в изученных системах. Установлены физико-механические свойства новых твердых сплавов, изготовленных комбинациями перечисленных методов из смесей, включающих металлические связующие Co, Fe, Ni, Fe/Ni, Cr, Ti и карбидные компоненты TiC, TaC.

– предложены оптимальные соотношения концентраций основных компонентов (WO_3 , Mg, $C_{(сажа)}$ и полиметилметакрилата) для процесса высокоэнергетического механохимического синтеза полидисперсного порошка монокарбида WC из полимерсодержащей шихты в условиях сухого размола в энергонапряженной вибрационной мельнице. Разработан эффективный способ очистки порошков WC от загрязняющего их побочного продукта реакции гидротермальной обработкой в растворе HCl.

– предложены температурные режимы спекания порошковых смесей композиций на основе WC с 10 мас.% Co, Fe, Ni, Ti и Cr, с композитным связующим WC-8Ni/8Fe, а также сплавов систем WC-5TiC-10Co и WC-4TiC-3TaC-12Co, позволяющие получать твердые сплавы из дисперсного сырья, с достижением значений плотности, близких к теоретическим.

– полученные результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс Политехнического института и Института наукоемких технологий и передовых материалов Дальневосточного федерального университета, что подтверждается наличием в приложениях к диссертации соответствующих актов.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, применением широкого спектра современных взаимодополняющих методов исследования, значительным количеством экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов, представлением и обсуждением установленных закономерностей на тематических мероприятиях, и публикациями в рецензируемых научных журналах.

Замечания к диссертационной работе

По содержанию и оформлению диссертации имеются нижеследующие **замечания:**

1. В работе не представлены результаты изучения глубины диффузии углерода в поверхностный слой образцов. Это было бы полезно для понимания того, насколько существенно на результаты изучения состава полученных образцов

- (довольно небольших, диаметром порядка 10 мм) сказались насыщение их поверхности углеродом из графитовой формы в процессе консолидации.
2. Гидротермальная обработка заведомо более сложный процесс чем простой нагрев или кипячение в растворе кислоты. Однако автор не приводит результатов экспериментов по удалению MgO из продуктов механосинтеза в растворе соляной кислоты в диапазоне температур до 100 °С при атмосферном давлении. Таким образом необходимость применения гидротермальной обработки не объяснена.
 3. В работе проигнорированы возможности ультразвуковой гомогенизации используемых смесей. Этот метод мог быть полезен при гомогенизации стартовых порошков и оказать положительный эффект на распределение частиц в спекаемой паковке в ходе первой стадии уплотнения при искровом плазменном спекании. Метод известен, достаточно широко используется, но в тексте диссертации он не упоминается даже в литобзорной части.
 4. В работе отсутствуют кривые, характеризующие зависимость скорости усадки от времени в ходе компактирования для большинства изученных составов. Эти данные представлены только для систем WC-10мас.%Co и WC-5мас.%TiC-10мас.%Co. Непонятно с чем связан такой выбор образцов для исследования этого типа.
 5. Для более эффективной демонстрации достоинств результатов работы было бы полезно провести сравнительное исследование свойств образцов твердых сплавов, полученных по предложенной методике, со сплавами из тех же смесей, консолидированных иными (в том числе более традиционными) методами спекания. Этого сделано не было.
 6. Имеются замечания к оформлению текста. Язык работы сложен для восприятия и мог быть проработан тщательнее. В ряде случаев диссертант использует слишком длинные предложения и злоупотребляет аббревиатурами. Подрисуночная подпись к рисунку 4.7 расположена на двух страницах; подрисуночные подписи и названия таблиц не всегда отделены от основного текста достаточным расстоянием, название пункта 5.1.4 в самом низу страницы 105 и т.п.
 7. Фактически в работе предложен ряд технических решений (составы композиций, технологические операции), которые по своему характеру вполне могли быть запатентованы. К сожалению, этого не было сделано.

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

Диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены научно-обоснованные технические и технологические решения по синтезу твердых сплавов комбинациями методов высокоэнергетического механохимического синтеза, механоактивации стартовых порошковых смесей и

искрового плазменного спекания. Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 2 научно-технических конференциях, опубликованы в 8 печатных работах, включая 5 статей в ведущих рецензируемых журналах, включенных в международные системы цитирования и приравненных к изданиям, входящим в перечень ВАК. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в области разработки и совершенствования процессов синтеза неорганических соединений и в порошковой металлургии.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации. Автореферат дает правильное и всестороннее представление о проделанной работе, содержит в кратком виде необходимую информацию, характеризующую полученные результаты, основные положения и выводы диссертации.

Диссертационная работа характеризуется внутренним единством структуры, состоит из 5 глав, общих выводов, списка использованных источников, приложений. Диссертация содержит 153 страницы машинописного текста, содержит 65 рисунков, 11 таблиц. Библиография 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).

Официальный оппонент,
доктор химических наук, доцент, профессор кафедры материаловедения
и физикохимии материалов Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

Трофимов Евгений Алексеевич

02.03.2023 г.

Подпись д.х.н. Е.А. Трофимова удостоверяю,



ЕРНО
Ведущий документовед
О.В. Брюхова

Отзыв составил:

- Трофимов Евгений Алексеевич
- Россия, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76
- Раб. тел.: 8 (351) 267-95-84
- e-mail: trofmovea@susu.ru
- Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»
- Профессор кафедры материаловедения и физикохимии материалов