

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
**ХАБАРОВСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР**  
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

680000, г. Хабаровск, ул. Дзержинского, 54, тел.\факс: (4212) 32-79-27, e-mail: adm@igd.khv.ru

№ ХФИЦ-01-02/ 137 от 10.03. 2023 г.

«УТВЕРЖДАЮ»  
Директор ХФИЦ ДВО РАН  
чл.-корр. РАН, д.т.н.  
\_\_\_\_\_ Рассказов И.Ю.  
«10» марта 2023 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации 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 WC относятся к важному классу материалов, эффективно используемых для решения задач различных инженерных приложений. На сегодняшний день этот класс материалов является наиболее распространенным продуктом порошковой металлургии и используется для изготовления режущих инструментов, а также компонентов деталей и изделий. По истечению более чем сотни лет существования технологии WC-твердых сплавов, промышленность и наука все еще заинтересованы в поиске альтернативных решений получения твердых сплавов, в том числе комбинациями различных подходов к получению исходного сырья, его модификации, прессованию в паковки сложной формы и спеканию в условиях, наиболее эффективных в части получения изделий высокой плотности, близкой к теоретическому значению. Немаловажен также вопрос разработки композиций порошковых смесей со специальными добавками и(или) обеспечения таких условий спекания, которые наиболее благоприятны для сохранения размера зерна. Наилучшим сочетанием прочности и твердости обладают твердые сплавы на основе WC, полученные комбинацией прессования и спекания в одном процессе за счет достижения высокой плотности материала при ограниченном росте зерен. Такие альтернативы могут расширить возможности производства дешевых твердых сплавов высокого качества.

Таким образом, вопросы, связанные с выбором материала для изготовления твердосплавного инструмента, а также возможности совершенствования готовых изделий за счет улучшения процессов размола, введения вспомогательных добавок, формования и прессования, и в особенности спекания, до сих пор остаются открытыми, востребованными с точки зрения научного исследования, промышленной имплементации, успешной конкурентоспособной коммерциализации. Поэтому диссертационная 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 с целью дальнейшего создания функциональных материалов высокой прочности на основе комбинации перечисленных методов, является актуальной как с научной, так и с практической точек зрения.

Научная новизна диссертационной работы Буравлевой А.А. представлена детально в пунктах, посвященных разработке оригинальной методики получения порошка WC методом высокоэнергетического механохимического синтеза полимерсодержащей шихты  $WO_3$ -Mg-C(сажа)-ПММА, установлением двухстадийной динамики уплотнения при консолидации порошковых смесей с достижением плотностей образцов твердых сплавов близких к теоретическим при оптимальном распределении карбидных компонентов и связующих в структуре, а также результатами спекания твердых сплавов на основе WC в составе с порошками Cr или Ti, что приводит к образованию новых фаз по механизму реакционного синтеза. Указанные результаты, равно как и сам подход комбинации методов высокотемпературного механохимического синтеза и активации со спеканием в токе искровой плазмы, действительно ранее никем не описаны для представленных в работе композиций порошковых смесей.

Практическая значимость. Большую значимость для промышленности представляет обоснованная целесообразность и эффективность получения твердых сплавов на основе систем WC-10%Co, WC-10%Fe, WC-10%Ni, WC-10%Ti, WC-10%Cr, WC-8%Ni-8%Fe, WC-5%TiC-10%Co, WC-4%TiC-3%TaC-12%Co комбинациями методов высокоэнергетического механохимического синтеза, механической активации и искрового плазменного спекания. Разработан современный способ изготовления твердых сплавов спеканием в токе искровой плазмы, представлены результаты фазо- и структурообразования, физико-химические и физико-механические свойства, достигаемые при данном методе спекания за счет скорости процесса и при относительно невысокой температуре и короткое время цикла спекания в одну стадию. Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс двух институтов Дальневосточного федерального университета.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается их воспроизводимостью, использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, значительным количеством экспериментальных данных и применением статистических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов, представлением и обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных мероприятиях, и публикациями в рецензируемых научных журналах, в том числе международных изданиях.

Общее содержание работы. В основе диссертационного исследования лежит тщательно проработанный литературный обзор. В обзоре полноценно и исчерпывающе отражено текущее состояние уровня научно-технического развития по вопросу получения WC твердых сплавов. Автор рассматривает различные известные способы получения исходного сырья, а также подходы к модификации порошков и сплавов за счет легирования, использования различных металлических связующих, активации, прессования порошковых компактов и различных подходов к их спеканию. Среди прочих подходов одним из перспективных способов получения сплавов автором выбрана оригинальная комбинация методов высокотемпературного механохимического синтеза исходного сырья, его модификации за счет механической активации в составе с металлическими связующими и дальнейшего спекание в токе искровой плазмы в вакууме при постоянном приложении внешнего давления прессования.

Порошки WC в работе получены по технологии механохимического синтеза из полимерсодержащей шихтовой основы, состоящей из ангидрита вольфрама, магния, введенного избыточного углерода (сажа) и механодеструируемого полимера на основе полиметилметакрилата. Размерные параметры и морфология полученных образцов полидисперсных фракций охарактеризованы физико-химическими методами. Автор определил оптимальный состав шихты и оптимальные параметры синтеза. Представлено описание механизма, согласно которому вводимый полиметилметакрилат вносит вклад в диспергирование частиц. Автор также продемонстрировал эффективность подхода с обработкой продуктов реакции синтеза в растворе соляной кислоты, который также вносит вклад в диспергирование частиц фракции за счет удаления оксида магния, связывающего частицы WC.

В основе стартовых порошков автором использованы композитные составы ряда смесевых композиций: WC-10%Co, WC-10%Fe, WC-10%Ni, WC-10%Ti, WC-10%Cr, WC-8%Ni-8%Fe, WC-5%TiC-10%Co и WC-4%TiC-3%TaC-12%Co. Получение композитных смесей осуществлено механической активацией исходных компонентов. Чистота полученных смесей и дополнительный размол

обеспечены за счет применения размольных стаканов и размольных тел, выполненных из высокотвердого сплава на основе карбида вольфрама. С целью исключения окислительных процессов размол осуществлялся в «мокрых» условиях в безводной среде изопропанола. Автором представлена оценка влияния механической активации на частицы порошковых смесей.

При использовании метода искрового плазменного спекания диссертантом достигнуты плотности упаковки образцов сплавов на основе WC близкие к теоретическим значениям, при этом без существенного изменения размера зерна WC. Процессы спекания изучены автором построением и анализом кривых уплотнения (усадка, скорость усадки по отношению к температуре спекания и времени протекания процесса). Автором установлены многостадийность процесса искрового плазменного спекания, температурные диапазоны уплотнения и оптимальные температуры спекания. Полученные образцы охарактеризованы высокоточными физико-химическими методами. Описано влияние установленных проектных температур спекания на плотность образуемого сплава и на распределения в его объеме частиц карбидов и связующих. Измерены физико-химические параметры образцов, достигнутые при различных температурах спекания в составе с различными вводимыми компонентами.

В качестве замечаний можно отметить следующее:

1. В диссертации не проведен анализ затрат на предлагаемые методики получения порошков с использованием механосинтеза и на используемые методики спекания в сравнении с применяемыми в промышленности методиками. Предлагаемые методики могут иметь ограниченное применение из-за высоких затрат энергии и материалов на единицу продукции.

2. В диссертации и в автореферате отсутствуют данные по оценке эксплуатационных характеристик готовых изделий и прямого практического сравнения их эксплуатационной устойчивости с аналогами, выпускаемыми отечественной и зарубежной промышленностью.

3. Для выполнения диссертационной работы автором было использовано значительное количество исследовательских методов. Технологически процесс синтеза твердых сплавов состоит из нескольких стадий. Понимание методики исследования, представленное хоть и подробно, но только в текстовом виде, диссертанту целесообразно было представить в виде схемы проведения эксперимента. Тем более, что удачные схемы подобного типа у диссертанта имеются в его публикациях.

4. На стр. 45 сказано, что искровое плазменное спекание «... позволяет использовать пресс-формы из материалов альтернативных графиту [117]...». Сравнительное исследование получаемых образцов для случаев использования форм из различных материалов было бы весьма уместно в контексте

проведенной работы. Тем более, что обращение к библиографическому источнику № 117 указывает на публикацию научного коллектива, в котором работает диссертант.

5. На стр. 49-50 представлены принципиальная схема и описание установки вибромельницы, в которой осуществлялся механохимический синтез. Исходя из схемы установки очевидно, что она вероятнее всего не является типовым промышленно выпускаемым устройством. Даны рабочие параметры установки, такие как частота колебаний контейнера, амплитуда хода реактора. Однако конструктивные особенности установки упущены в тексте из внимания. Также, следует отметить, что указанная вибромельница и её схема отсутствуют в автореферате, что по всей видимости указывает на то, что эта установка не является авторской разработкой диссертанта. Целесообразно было подробнее раскрыть суть конструкции.

6. Диссертантом в работе приведено значительное количество гистограмм с распределением частиц в порошковых смесях по размерам. Практически все они дополнительно подтверждаются результатами РЭМ исследований. Однако отсутствуют результаты исследования исходного гранулометрического состава исходных компонентов синтеза:  $WO_3$ , Mg, C, полиметилметакрилат.

7. Рис. 5.3 с данными РЭМ и ЭДС образцов WC с 10 мас.%Co, содержит в себе информацию об относительной плотности спеченных образцов. ЭДС карты распределения элементов по поверхности снабжены сведениями о процентном содержании компонентов W и Co на поверхности. Прослеживается очевидное снижение содержания кобальтовой связки в объеме образца. Целесообразно было представить несколько карт ЭДС из различных областей образца для оценки гомогенности распределения связующего при оптимальной температуре спекания.

8. Получаемые в пятой главе диссертации твердые сплавы содержат фазы  $Co_6W_6C$ ,  $Ni_3W_3C$ , которые снижают трещиностойкость и прочность изделий из-за высокой хрупкости. Так как образование таких фаз происходит при недостатке углерода, необходимо в дальнейшем контролировать содержание углерода, чтобы обеспечить оптимальный состав и свойства получаемых сплавов.

Сделанные замечания не снижают научную и практическую ценность результатов диссертационной работы. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, отличающейся актуальностью, научной и практической значимостью.

На основании изложенного можно заключить, что диссертационная работа Буравлевой А.А. выполнена на высоком научно-техническом уровне. Она представляет собой самостоятельную 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, в том числе в 5 статьях в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, включенных в международные системы цитирования. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в порошковой металлургии, а также в других отраслях промышленности, где востребованы твердые сплавы.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-16 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного 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).

Отзыв рассмотрен на расширенном заседании лаборатории «Порошковой металлургии» Института материаловедения ДВО РАН, протокол № 1 от 9 марта 2023 года. На заседании присутствовало 11 научных сотрудников из 13. Результаты голосования: «за» – 11, против – нет, воздержавшихся – нет.

Председатель заседания,  
врио директора ИМ ДВО РАН  
главный научный сотрудник  
доктор технических наук

/Николенко Сергей Викторович

Секретарь собрания  
Старший научный сотрудник  
кандидат физ.-мат. наук.

/Бурков Александр Анатольевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Хабаровский  
Федеральный исследовательский центр Дальневосточного отделения Российской  
академии наук: 680000, г. Хабаровск, ул. Дзержинского, 54, e-mail:  
adm@igd.khv.ru, тел.: +7 (421) 232-79-27