

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Ланцева Евгения Андреевича "Электроимпульсное плазменное спекание мелкозернистых керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама" на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация Е. А. Ланцева посвящена исследованиям процессов создания керамических материалов и твердых сплавов на основе карбида вольфрама, выполняемых методом электроимпульсного плазменного спекания (также известным как Spark Plasma Sintering, SPS). Актуальность темы диссертации не вызывает сомнений в связи с многочисленными приложениями данных материалов в различных отраслях промышленности и необходимостью повышения их эксплуатационных качеств. Исследования инновационных методов консолидации, использующих воздействие электромагнитных полей, представляют значительный интерес в современной физике спекания.

В диссертационной работе представлены результаты цикла систематических комплексных исследований спекания исследуемых материалов, охватывающих кинетику спекания, микроструктуру, фазовый состав и механические свойства. Работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов и списка цитируемой литературы, а также приложения.

Основные результаты диссертации содержатся в главах 3 – 5. В главе 3 исследуется высокоскоростное спекание керамик на основе карбида вольфрама, получаемых из порошковых материалов различного вида – промышленных, с размером частиц 0,8 – 3 мкм, и полученных плазмохимическим методом, с размером частиц 95 нм. Особое внимание уделено процессам спекания керамик из нанопорошков. Выполнены исследования влияния тонких отличий в композиции данных нанопорошков, а также добавок графита на результаты спекания и свойства получаемых керамических материалов.

Глава 4 посвящена исследованиям спекания сверхнизкокобальтовых твердых сплавов, то есть нанопорошков карбида вольфрама с добавками кобальта, не превышающими 1 масс. %, введенными химико-металлургическим методом осаждения. Выполнены исследования кинетики спекания, микроструктуры и свойств конечных материалов в зависимости от содержания кобальта и от добавок графита.

В главе 5 исследуются процессы спекания и свойства дисперсно-упрочненных керамик на основе карбида вольфрама, содержащих добавки карбида кремния, оксида алюминия или оксида циркония. В первых двух случаях исследовалось также влияние добавок графита.

В приложении описан цикл исследований особенностей высокотемпературной деформации керамик из чистого карбида вольфрама, спеченных из порошков с различным исходным размером зерна.

Среди наиболее интересных результатов диссертации следует отметить следующие. Выполнено детальное сравнение результатов электроимпульсного плазменного спекания материалов из нанопорошков, полученных плазмохимическим методом, с материалами, спеченными из стандартных промышленных порошков микронного размера. Предложены композиции материалов и режимы спекания, обеспечивающие получение конечных керамических материалов с высокими механическими свойствами. Использование химико-металлургического метода осаждения тонких слоев кобальта на наночастицах карбида вольфрама позволило получить образцы сверхнизкокобальтовых сплавов. Сниженное на порядок по сравнению со стандартными материалами содержание металлического кобальта в них позволяет получить высокие значения твердости и высокотемпературные свойства при повышении трещиностойкости по сравнению с керамиками из чистого карбида вольфрама. Предложены методы стабилизации содержания карбида вольфрама, основанные на добавлении графита к исходным порошкам, определены оптимальные концентрации таких добавок.

Представленные в диссертации результаты являются новыми и имеют важное значение для науки и практики. Детально охарактеризованы механизмы, действующие на различных стадиях процессов электроимпульсного плазменного спекания всех перечисленных выше материалов. Применение для спекания нанопорошков, полученных плазмохимическим методом, позволило получить конечные материалы с высокими механическими свойствами. В частности, твердость полученных образцов керамик из чистого карбида вольфрама превышает 30 ГПа, а трещиностойкость образцов сверхнизкокобальтовых сплавов достигает $10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. За счет оптимизации композиции спекаемых материалов удалось получить удачные комбинации значений твердости и трещиностойкости.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, полученных в диссертации, подтверждается корректным использованием фундаментальных физических законов, применением апробированных экспериментальных методов и современных средств измерения, сопоставимостью полученных результатов с экспериментальными данными других авторов. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и международных научных журналах, проведена их апробация на международных научных конференциях, симпозиумах и школах.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и производит благоприятное впечатление. Однако она не свободна от отдельных недостатков, что, разумеется, неудивительно при столь большом объеме выполненных исследований.

1. В разделе 3.2.2 "Спекание нанопорошков с повышенным содержанием кислорода" автор разделяет образцы исследуемых материалов на три группы. При этом фазовый состав исходных порошков группы II отличается от группы I по существу лишь незначительным (менее 1 %) содержанием полукарбида вольфрама W_2C . Кинетика спекания образцов групп I и II является

сходной (рис. 3.11), механические свойства полученных образцов керамик также близки (табл. 3.3). Возникает вопрос, насколько обоснованным является выделение образцов №№ 4 – 6 в отдельную группу II, и насколько обоснованными являются выводы автора об отличиях свойств образцов группы II от группы I, сформулированные на стр. 109, а также вывод № 7 на стр. 136.

Отмечу здесь заодно, что в изложении данного вопроса в диссертации имеются погрешности: рисунок 3.11 построен неудачно и данные для различных экспериментальных серий различать на нем затруднительно, заголовок табл. 3.4 неправильный (он повторяет заголовок табл. 3.3), а строчки для серий образцов №№ 1 и 2 в табл. 3.4 поменяны местами по сравнению с табл. 3.3 (что неизбежно порождает вопрос о том, какие строчки соответствуют этим образцам в табл. 3.1, в которой приведены свойства исходных порошковых материалов).

2, В разделе 3.2.3 "Спекание нанопорошков с добавлением графита" проводится сравнение результатов спекания плазмохимических порошков карбида вольфрама с добавлением 0,3 и 0,5 масс. % графита и без добавления графита. Результаты оказываются достаточно чувствительны к количеству добавленного графита. В частности, добавки графита оказывают существенное влияние на микроструктуру получаемых керамических материалов. На стр. 115 обсуждается изменение среднего размера зерна в зависимости от времени изотермической выдержки и массовой доли графита и приводятся значения размера зерна для керамики, спеченной с добавкой 0,3 масс. % графита, со ссылкой на рис. 3.18. Однако на рис. 3.18 отсутствуют изображения микроструктуры керамики с добавкой 0,3 масс. % графита, а есть только изображения микроструктуры керамики из чистого карбида вольфрама и керамики, спеченной с добавкой 0,5 масс. % графита. Эти изображения радикально отличаются друг от друга тем, что в керамике с добавкой 0,5 масс. % графита присутствуют аномально крупные вытянутые зерна. Было бы полезно дополнить данный рисунок изображениями микроструктуры керамики с до-

бавкой 0,3 масс. % графита, что помогло бы проследить тенденцию изменения микроструктуры при увеличении количества добавленного графита.

3. К результатам, изложенным в Приложении А, возникают вопросы, касающиеся обработки экспериментальных данных:

а) в разделе "Испытания керамик на ползучесть" (которому почему-то приписан номер 3.2) на рис. А5 приведены зависимости деформации от температуры для образцов керамик трех серий (А1 – А3), которые в логарифмических координатах аппроксимируются прямыми линиями, и сказано, что коэффициент достоверности аппроксимации R^2 превышает 0,96. Неясно, к какой именно из трех зависимостей относится данное утверждение;

б) в разделе "Анализ результатов" на рис. А7(б) приведены зависимости для определения показателя степени n в уравнении (1) на стр. 258, также аппроксимируемые в логарифмических координатах прямыми линиями. Возникает вопрос, почему для серии, экспериментальные точки которой обозначены квадратами, на рис. А7(а) прямая строится по трем точкам, а на рис. А7(б) для построения прямой использовано только две точки. (Обозначения экспериментальных серий (квадрат, треугольник и ромб) в подписи к данному рисунку не указаны, но из текста на стр. 259 можно понять, что квадраты относятся к образцам серии А1.)

4. В ряде случаев при обсуждении полученных результатов имеются несоответствия между значениями параметров, приведенными в тексте диссертации и содержащимися в таблицах, на которые автор ссылается в тексте. Такие расхождения замечены:

а) на стр. 91 (относительная плотность керамик, спеченных из нанопорошков №№ 3 и 4, а также средний размер зерна в центральном слое образцов керамик, спеченных из порошка № 2, не соответствуют указанным в табл. 3.1);

б) на стр. 199 (значение твердости керамики из чистого карбида вольфрама без добавления оксида циркония, указанное в тексте, не соответствует

указанному в табл. 5.2).

5. Имеются замечания к оформлению рисунков и подписей к ним. Помимо упомянутых выше в п. 1 и 3(б), они состоят в следующем:

- а) на рис. 1.2 не объяснены обозначения 1, 2 и 3;
- б) в подписи к рис. 4.16 упоминаются рисунки (а) и (б), в то время как в наличии имеется только один рисунок;
- в) на рис. 4.17 имеются в наличии три рисунка, но обозначены буквами и упомянуты в подписи к данному рисунку только два из них: (а) и (б);
- г) на стр. 171 вместо ссылки на рис. 4.19 должна быть ссылка на рис. 4.18;
- д) упоминаемый в тексте рис. 4.21 в подписи ошибочно обозначен как 4.22, при этом рис. 4.21 отсутствует;
- е) рис. 5.1(б) совпадает с рис. 3.2(а). Не стоило повторно приводить один и тот же рисунок, лучше было ограничиться ссылкой;
- ж) на стр. 189–190 имеются ссылки на рис. 5.3 (а) и (б), а фактически на рис. 5.3 имеется в наличии только один рисунок.

6. В тексте диссертации встречаются опечатки (например, на стр. 78 Кировградский завод твердых сплавов назван Кировоградским) и имеются многочисленные пунктуационные ошибки.

Отмеченные недостатки не снижают научного уровня представленной диссертации и ценности полученных результатов. Диссертация "Электроимпульсное плазменное спекание мелкозернистых керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама" представляет собой завершённую научно-квалификационную работу. Структура работы характеризуется внутренним единством. Тема диссертации актуальна и соответствует научной специальности, результаты и выводы обоснованы, соответствуют поставленным задачам и имеют научную и практическую ценность.

Таким образом, диссертация соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, уста-

новленным "Положением о присуждении ученых степеней", а автор диссертации Евгений Андреевич Ланцев заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Дата составления отзыва: 09.01.2024

Официальный оппонент



Рыбаков Кирилл Игоревич

Доктор физико-математических наук, доцент

Заведующий сектором теории СВЧ разряда

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук» (ИПФ РАН)

603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

Телефон: + 7 831 416 4831

Email: rybakov@ipfran.ru

Подпись К. И. Рыбакова удостоверяю

Ученый секретарь ИПФ РАН



И. В. Корюкин