



И.о. проректора по научной работе ДВФУ

« 24 » / января

2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ) на диссертацию Ланцева Евгения Андреевича на тему: «Электроимпульсное плазменное спекание мелкозернистых керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности: 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Представленная для составления отзыва диссертационная работа Ланцева Е.А. посвящена исследованию механизмов высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания (далее по тексту ЭИПС) мелкозернистых керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама (далее по тексту WC).

Актуальность темы исследования. Актуальность диссертационного исследования в первую очередь обосновывается непрерывно растущим спросом на материалы, обладающие высокой прочностью, твердостью и стойкостью к износу. Этот практический спрос формирует потребность в разработке новых перспективных технологий, удовлетворяющих все более и более требовательным задачам получения качественной продукции. К одним из наиболее распространённых материалов, используемых для решения данных задач, уже долгое время относятся материалы на основе WC.

WC широко применяется из-за своих выдающихся свойств. Этот тугоплавкий карбид относится к наиболее твёрдым материалам, обладает высокой износостойкостью и долговечностью. Вследствие этого WC способен обеспечивать изделиям на своей основе высокие прочностные характеристики при повышенных температурах, инертность и стойкость к коррозии, а также

возможность эффективной работы в агрессивных средах без разрушения.

WC находит широкое применение в различных отраслях промышленности, чаще всего используясь для производства режущих инструментов, таких как сверла, фрезы и резцы. Он также широко распространён в производстве бурового оборудования и оснастки. WC применяется в качестве износостойких защитных покрытий, повышающих стойкость к истиранию и повреждениям деталей машин и механизмов. Кроме того, он используется для изготовления электродов, высоконагруженных конструкций и ответственных изделий, в том числе в атомной энергетике. В целом, WC является стратегически важным материалом, обеспечивающим высокие прочностные характеристики и эффективность работы оборудования во многих отраслях промышленности.

Основной технологией получения материалов на основе WC являются процессы порошковой металлургии: последовательное прессование и спекание. При этом одним из наиболее перспективных методов консолидации порошков следует считать спекание материалов, сопряженное с прессованием.

Одним из перспективных направлений повышения прочностных характеристик, твердости, долговечности и износостойкости мелкозернистой керамики и твердых сплавов на основе карбида вольфрама является использование метода термомеханической консолидации по технологии электроимпульсного плазменного спекания. В отличие от традиционных методов, технология ЭИПС может обеспечить более эффективную консолидацию материалов без использования высоких температур или добавок связующих. Соответственно, исследования в области ЭИПС способны преодолеть ограничения традиционных методов и способствовать созданию новых составов и структурных разновидностей мелкозернистой керамики и твердых сплавов на основе карбида вольфрама.

Технология ЭИПС является перспективным направлением для получения керамических и твердосплавных материалов с мелкозернистой структурой на основе WC, что открывает потенциальную возможность создания материалов с уникальными характеристиками для различных отраслей промышленности.

Исследования в области ЭИПС могут способствовать улучшению и развитию материалов на основе WC для различных отраслей промышленности. В рассматриваемой работе диссертантом изучено влияние концентрации вводимых частиц кобальта (Co), углерода и композитных добавок на эволюцию микроструктуры, фазовый состав и физико-механические характеристики спечённых керамик. Подобные исследования, несомненно, актуальны и имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Фундаментальная значимость заключается в системном анализе кинетики уплотнения нанопорошковых композиций, роста зёрен и трансформации фаз. Полученные автором результаты вносят вклад в понимание механизмов консолидации наноразмерных порошков в условиях электроимпульсного нагрева с приложением давления.

Таким образом, актуальность представленной к защите диссертационной работы не подлежит сомнению.

Структура и объём диссертации, оценка содержания диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Общий объем составляет 247 страниц, в том числе приложения на 16 листах. Работа содержит 89 рисунков и 12 таблиц. Список используемых источников включает 247 наименований.

В *введении* рассмотрены общие вопросы, касающиеся актуальности темы исследования и степени ее разработанности.

В *Главе 1* приведён обзор и анализ литературных данных по методам и особенностям консолидации высокоплотной керамики на основе WC. Проанализировано влияние размера исходных частиц WC, концентрации углерода, кобальта, а также примесных добавок оксидов и карбидов на кинетику уплотнения, микроструктуру, фазовый состав и физико-механические свойства спеченных керамик. Проанализированы и объяснены особенности методов плазмохимического синтеза нанопорошков WC и ЭИПС керамик. Совокупность представленных данных указывает на то, что диссертант в полной мере знаком с состоянием вопроса по указанной теме.

В *Главе 2* подробно приведены свойства исходных порошков, описаны

процессы их гомогенизации и дальнейшей консолидации, а также подробно описаны методы исследования основных физико-механических свойств полученных материалов.

Глава 3 посвящена исследованию влияния размера исходных частиц WC, количества адсорбированного кислорода на поверхности наночастиц WC, а также концентрации внесенного углерода на кинетику спекания УМЗ керамики WC в условиях ЭИПС. На основании анализа кривых усадки автор отмечает, что процесс высокоскоростного спекания WC можно разделить на три характерных стадии уплотнения. Размер исходных частиц WC не влияет на стадийность спекания, в то время как повышенное содержание оксидов вольфрама, адсорбированного кислорода и свободного углерода в составе исходных порошков заметно влияют на стадийность, сокращая количество стадий уплотнения, а также влияя на процессы диффузии. Выводы об особенностях кинетики уплотнения, а также установление доминирующих механизмов диффузионного массопереноса, подтверждаются рассчитанными значениями энергий активации на каждом из этапов спекания согласно моделям, представленным диссертантом.

В *Главе 4* проведено исследование особенностей высокоскоростного спекания УМЗ сверхнизкокобальтовых твердых сплавов и, в частности, анализ влияния содержания кобальта и свободного углерода на параметры микроструктуры и физико-механические свойства новых твердых сплавов. Эффективность совместного использования технологий плазмохимического синтеза нанопорошков и ЭИПС керамик подтверждается получением высокоплотного образца WC–0,3вес.%Co с высокими физико-механическими характеристиками.

Глава 5 диссертации посвящена разработке и исследованию новых УМЗ дисперсно-упрочненных керамик WC-Al₂O₃/ZrO₂/SiC. Показано, что внесенные добавки позволяют повысить физико-механические свойства чистого WC, а внесенный свободный углерод позволяет подавить образование хрупких фаз в процессе ЭИПС. На основании анализа кривых усадки автор отмечает, что при

добавлении к WC частиц оксидов алюминия и циркония доминирующим механизмом спекания является зернограничная диффузия, а при добавлении SiC – объемная. Все предположения, высказанные автором, подтверждаются расчётами энергий активации спекания согласно предложенными моделям.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Содержание диссертации соответствует п. 1 и п. 2 раздела «Направления исследований» паспорта специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния, а также, частично, п. 6 раздела «Направления исследований» паспорта специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Соответствие автореферата диссертации её содержанию.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертационной работы. Основные материалы диссертации, аргументация защищаемых положений и выводы в полной мере отражены в автореферате.

Научная новизна результатов исследования. В работе впервые проведен систематический анализ формирования и эволюции фазового состава и зёрненной микроструктуры керамик на основе WC в зависимости от режимов консолидации, концентрации внесенных добавок, а также от размера исходных карбидных частиц.

Диссертант представил механизм высокоскоростного спекания порошков WC в виде последовательной смены механизмов уплотнения за счет перегруппировки частиц при пониженных температурах, спекания частиц за счет зернограничной диффузии, спекания за счет диффузии в кристаллической решетке, спекания в условиях интенсивного роста зерен с аномально низкой энергией активации диффузии.

Изучены механизмы твердофазного спекания сверхнизкобалльтовых ультрамелкозернистых (УМЗ) твердых сплавов WC-Co и установлены механизмы ЭИПС, протекающие в процессе компактирования и консолидации. Впервые изучены механизмы высокоскоростного спекания дисперсно-упрочненных керамик на основе карбида вольфрама с добавками Al_2O_3 , ZrO_2 и SiC и показано, что интенсивность спекания керамик контролируются

зернограничной диффузией углерода в WC.

Диссертант продемонстрировал, что процесс введение графита в состав нанопорошков WC-Al₂O₃ и WC-SiC приводит к снижению интенсивности образования фазы W₂C, тем самым ускоряется процесс диффузионного растворения пор на завершающей стадии спекания за счет уменьшения энергии активации ЭИПС. Впервые показано, что основным механизмом высокотемпературной деформации УМЗ керамик на основе WC является процесс степенной ползучести. Показано, что энергия активации ползучести близка к энергии активации диффузии углерода в решетке WC.

Таким образом, научные результаты, полученные Ланцевым Е.А., обладают выраженной новизной.

Теоретическая и практическая значимость полученных автором диссертации результатов. Полученные результаты отличаются практической значимостью. Во-первых, следует отметить, что УМЗ керамики и сверхнизкокобальтовые твердые сплавы на основе WC, полученные диссидентом, могут быть использованы для изготовления металлорежущих инструментов и обладают высокими механическими свойствами, чем обосновывается потенциал их высокой практической значимости. Во-вторых, выполненная работа способствует дальнейшему развитию метода ЭИПС для получения новых материалов с наноразмерной и УМЗ структурой, а также вносит вклад в разработку отечественного режущего инструмента с низким содержанием кобальта и альтернативными добавками. В-третьих, диссидентом с соавторами опубликовано учебно-методическое пособие «Электроимпульсное плазменное спекание. Практикум» для применения результатов в учебном процессе.

Степень достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Полученные результаты отличаются достоверностью и обоснованностью, обоснованной возможностью их воспроизведения, сопоставимостью с экспериментальными данными, полученными другими авторами, а также публикациями в ведущих научных

журналах.

Степень достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Содержание диссертации изложено в логически последовательной форме. Стиль изложения в целом четкий и ясный. Все выводы, сделанные в работе, четко сформулированы и доказаны. Защищаемые положения в диссертации не вызывают сомнений.

Замечания по диссертационной работе. В ходе обсуждения диссертации Ланцева Е.А. возникли следующие непринципиальные замечания:

1. Объем диссертационной работы без учета приложений составляет 247 страниц текста. Детальный анализ текстовой части показывает, что столь значительный объем обусловлен особенностями стиля изложения автора, который стремится максимально подробно раскрыть суть излагаемых положений и суждений. Эта подробность одновременно является достоинством и недостатком письменной речи диссертанта. Работу можно было бы сократить без ущерба для содержания.

2. Из содержания диссертационной работы не вполне понятно, в чём заключается основное преимущество технологии ЭИПС по сравнению с такими широко известными методами высокоскоростного нагрева, как микроволновой и индукционный, применяемые для консолидации порошковых материалов.

3. В главе 3 для сравнения кинетики уплотнения и физико-механических характеристик образцов, спечённых из плазмохимического нанопорошка, использованы образцы, спечённые из микронных порошков WC. Было бы более корректно сравнить свойства полученной керамики из плазмохимического нанопорошка с образцами, спечёнными из нанопорошков, полученных другими методами. Такое сравнение позволило бы точнее определить отличительные особенности предлагаемой технологии.

4. В работе на страницах 78–79 упоминается, что в порошки WC добавлялись оксиды и карбиды других металлов методом перемешивания в размольных стаканах с футеровкой из твердого сплава WC-Co. В связи с этим

возникает вопрос: проводилась ли оценка степени размола порошковых смесей? Такая информация была бы полезна для понимания процесса подготовки исходных материалов.

5. В работе при анализе кинетики уплотнения порошковых прессовок не учитываются вклады от поверхностной диффузии и диффузии через газовую фазу. В связи с этим возникает вопрос: почему не рассматриваются данные механизмы массопереноса, которые могут оказывать влияние на процесс спекания?

6. В работе не указана минимальная допустимая пористость для изделий из мелкозернистой керамики на основе WC при промышленном производстве. В связи с этим имеет смысл уточнить: каковы практические достижимые и приемлемые значения данного показателя для подобной продукции? Такая информация позволила бы точнее оценить перспективы разрабатываемой технологии и ориентиры для дальнейшей работы по оптимизации процессов.

7. В работе на странице 209 при описании кинетики уплотнения порошковых систем используется термин «переходная стадия», который не является устоявшимся в данной области. В связи с этим имело смысл уточнить, что конкретно подразумевается под этим понятием, чтобы избежать путаницы и обеспечить однозначное понимание представленного материала. Целесообразно было дополнить текст соответствующими пояснениями или ссылками на использованные источники, где приводится трактовка данного термина.

8. Внимательное ознакомление с рукописью выявило некоторые замечания по оформлению текста работы. В частности, в тексте десятичные дроби разделяются точкой вместо запятой; символы не отделены от значений пробелами; вместо короткого тире используется дефис. Кроме того, непоследовательно применяется аббревиатура «WC». Таблица 1.1 следует не после абзаца, где она впервые упоминается. Таблица 3.1 трудно читаема. Подписи к заимствованным из зарубежных источников иллюстрациям (рисунки 1.7, 1.11, 1.12, 1.13, 1.14) не переведены на русский язык.

Сделанные замечания носят непринципиальный характер и не снижают общей положительной оценки диссертации, ее научной и практической значимости.

Публикации. Диссертация прошла достаточную апробацию, результаты доложены и обсуждены на международных и российских конференциях. По теме диссертации опубликовано 27 научных работ, включая 16 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. 11 статей опубликованы в ведущих международных в журналах Web of Science, Scopus и ВАК.

Заключение. Таким образом, диссертация Ланцева Е.А. «Электроимпульсное плазменное спекание мелкозернистых керамик и твердых сплавов на основе карбида вольфрама» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, соответствующую всем критериям и требованиям раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор, Ланцев Евгений Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Отзыв рассмотрен и одобрен на расширенном заседании Департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов ДВФУ, протокол № 03 от 22 ноября 2023 г.

Председатель заседания,
Зам. директора по развитию ИНТИПМ
ДВФУ, заведующий лабораторией
ядерных технологий,
кандидат химических наук

/Папынов Евгений
Константинович/

Секретарь собрания,
ассистент Департамента ядерных
технологий, магистр науки
сотрудник лаборатории ядерных
технологий

/Балыбина Валерия
Александровна/

Сведения о ведущей организации: «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ)
690922, Приморский край, Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10
тел. (423) 243 34 72, факс (423) 243 23 15, Эл. почта: rectorat@dvfu.ru http://www.dvfu.ru

