ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Видюк Томилы Максимовны
«Особенности фазовых и структурных превращений в системе Ti–C–Cu при электроискровом спекании и холодном газодинамическом напылении»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.15. - Химия твердого тела.

Актуальность избранной темы и выполненной работы

Представленная диссертация посвящена решению актуальной задачи, связанной с разработкой эффективных методов получения композитов с металлической матрицей (КММ) на основе системы TiC-Cu, обладающих высокой прочностью, теплопроводностью и электропроводностью. Несомненный интерес для решения поставленной задачи представляет реакционное электроискровое спекание под давлением механически обработанные смеси. Метод позволяет в одну стадию осуществить синтез и консолидацию наноструктурных композитов с металлической матрицей. Достоинством метода является возможность управления режимом синтеза целевого продукта и степенью его консолидации. Отсутствие промежуточных стадий печного синтеза и длительного размола порошков тугоплавких соединений повышает чистоту целевого продукта и сокращает затраты электрической энергии.

Исследование физико-химических процессов, протекающих при реакционном электроискровом спекании под давлением механически обработанных смесей, представляет научный и практический интерес с целью выявления новых закономерностей синтеза и получения композитов КММ с улучшенными механическими и функциональными свойствами.

В связи с изложенным, актуальность диссертационной работы Видюк Томилы Максимовны, посвященной исследованию особенностей фазовых и структурных превращений в системе Ti–C–Cu при электроискровом спекании и холодном газодинамическом напылении, не вызывает сомнения.

Содержание диссертационной работы

Диссертация Видюк Т. М. состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 142 странице и содержит 80 рисунков, 13 таблиц и список литературы из 206 ссылок.

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, представленные к защите.

Первая Глава содержит литературный обзор публикаций по теме диссертации. Описаны метод электроискрового спекания (ЭИС), основанный на джоулевом нагреве реакционной смеси под давлением, направления развития и области применения электроискрового спекания для получения КММ, термической обработки материалов и высокотемпературной пайки.

Рассмотрены процессы формирования композитных частиц при механической обработке (МО) порошковых смесей в высокоэнергетической шаровой мельнице. Рассмотрены вопросы химического взаимодействия в системах Ti-C-3Cu, W-C-3Cu и Ti-C-3Al при получении композиционных покрытий методом электроискрового спекания и газодинамического напыления, механизмы упрочнения композитов с металлическими матрицами.

Показана перспективность применения реакционного электроискрового спекания и теплового взрыва для синтеза композитов на основе системы Ti-C-Cu, представляющих практическую ценность, в частности, для получения на ее основе электродов широкого спектра применений для электроэрозионной обработки материалов, сварки сопротивлением и магнитно-импульсной сварки.

Сделаны выводы о том, что управления температурой, давлением, скоростью, полнотой процессов горения и взрыва, составом, строением, структурой и свойствами образующихся продуктов необходимы данные о механизме химических и физико-химических превращений в конкретной системе. Отмечается, что в проведенных исследованиях не уделялось достаточного внимания исследованию морфологии и микроструктуре частиц реакционных смесей и их влиянию на фазовые и структурные превращения при реакционном электроискровом спекании. Не рассматривалось разделение влияния джоулевого и химического тепла на особенности формирования структуры синтезированного продуктов.

На основе анализа научной литературы сделаны выводы о возможности использования реакционного электроискрового спекания для исследования механизмов взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах и разработки композитов с высокими физико-механическими характеристиками. Сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая Глава представляет собой методическую часть работы, в которой описана экспериментальная методика синтеза композитов с металлической матрицей электроискровым спеканием реакционной смеси порошков под давлением. ЭИС проводили на установке SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония) в условиях динамического вакуума при остаточном давлении в камере 10 Па с использованием графитовой оснастки (пресс-форма, пуансоны, защитная бумага). Нагрев осуществляли пропусканием через образец импульсов постоянного электрического тока длительностью 3 мс и последовательностью импульсов – 12 ON: 2 OFF. Приложенное по одноосной схеме давление составляло 40 МПа, скорость нагрева – 70 °С/мин, электрическое напряжение – не более 5 В. Диаметры спеченных компактов – 10 и 20 мм; толщина компактов – 2–5 мм. В экспериментах проводилась регистрация тепловых параметров, позволяющая определять параметры ЭИС при взаимодействии в гетерогенной конденсированной смеси. После спекания анализировали фазовый состав, микроструктуру и определяли физико-механические характеристики

синтезированных композитов. Все использованные методики позволили детально и достоверно изучить структуру и свойства синтезированных материалов.

Третья Глава содержит результаты экспериментального исследования закономерностей синтеза композитов на основе системы TiC–Cu при электроискровом спекании под давлением механически обработанных порошковых смесей (Ti+C+3Cu). Представлены результаты исследования закономерностей теплового взрыва (ТВ) при печном нагреве в системах Ti–C–3Cu, Ti–C–3Al и W–C–3Cu. Показано, что длительность МО смесей (Ti+C+3Cu) оказывает влияние на формирование структуры и морфологии композиционных агломератов. При 3 минутной МО в агломератах содержатся прослойки титана, а при 10 минутной МО - они отсутствуют. Рентгенофазовый анализ обработанных смесей показывал, что образование агломератов сопровождается образованием твердого раствора Cu(Ti). Уширение рефлексов меди на рентгенограммах мехобработанных порошков указывает на уменьшение размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и накопление микроискажений кристаллической решетки. Установлено, что при обработке в мельнице перемешивание компонентов в смесях ($Ti+C_{графит}+3Cu$) происходит медленнее, чем в смесях с сажей. Это обусловлено тем, что обладающий низким коэффициентом трения в парах с металлами графит способствует скольжению частиц компонентов смеси друг относительно друга при МО в барабанах мельницы.

Получены термограммы теплового взрыва механически обработанных смесей ($Ti+C_{сажа}+3Cu$). Показано, что максимальная температура теплового взрыва соответствует адиабатической температуре горения смеси (Ti+C+3Cu) и равна температуре плавления меди (1083 °C). Однако из-за ограниченного количества теплоты реакции полного плавления меди не происходит. При увеличении времени предварительной МО максимальная температура теплового взрыва смеси ($Ti+C_{сажа}+3Cu$) снижается, что связано с образованием TiC в барабанах мельницы и уменьшением запаса химической энергии. Образование TiC при тепловом взрыве подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

Показано, что синтез зерен TiC при ЭИС происходит при нагреве до 700 °C. Для получения прочных компактов температуру ЭИС увеличили до 900–980 °C. В результате реакционного ЭИС были синтезированы наноструктурные композиты 36 об.% TiC–Cu.

Микроструктурные исследования спеченных композитов показали, что при спекании происходит диффузия титана к границе раздела сплав Ti–Cu/углерод. В условиях твердофазного синтеза распределение зерен TiC в спеченных композитах TiC–Cu определяется распределением углеродного компонента в реакционной смеси. В системе Ti–C–3Cu массоперенос титана через слои матрицы обусловлен растворимостью титана в меди в твердом состоянии.

В четвертой главе представлены результаты модельных экспериментов исследования реакционной диффузии при взаимодействии сплава Ti25Cu75 с графитовой фольгой в условиях ЭИС. Показано, что при температуре 800 °С и времени выдержки в течение 30 мин на границе раздела сплав/графит формируется слой с низким содержанием титана. Это обусловлено тем, что в этих условиях содержавшийся в сплаве титан диффундировал к границе раздела сплав/графит и реагировал с углеродом с образованием тонкого слоя карбида титана. Как известно, при взаимодействии углерода и титана рост слоя TiC определяется диффузией углерода. В данном эксперименте это условие не выполняется, так как диффузия углерода в сплав Ti–Cu затруднена.

Эту особенность диффузионного процесса использовали для пайки графита с медью в условиях ЭИС. Результаты показали, что при пайке графита с медью с использованием сплава Ti25Cu75 в зоне пайки образуется сплошной слой карбида титана, а в слое металлической матрицы толщиной 5–10 мкм, прилегающем к границе раздела, образовались зерна TiC размером ≈ 1 мкм. Предел прочности полученных паяных соединений на растяжение выше предела прочности графита, что говорит о возможности получения прочных соединений графит/медь в условиях ЭИС.

В пятой главе представлены результаты исследования возможности обработки покрытий, полученных при холодном газодинамическом напылении (ХГН) в условиях ЭИС под давлением. Показано, что обработка покрытия, синтезированного методом ЭИС состава Ti–C(сажа)–Cu, позволила получить композиционное покрытие 10 об.%TiC–Cu. При этом в нанесенном слое устраняются поры и трещины, образовавшиеся на границе покрытие/подложка. Адгезия покрытия к подложке увеличилась с 7 до 14 МПа. В условиях быстрого джоулевого нагрева под давлением твердость покрытия не снижается. Твердость покрытия TiC-Cu по Виккерсу после нагрева электрическим током составляет 85 ± 10 HV1. Твердость отдельных композиционных агломератов после отжига составила 390 ± 40 HV0,025. Таким образом, при обработке покрытий состава Ti–C(сажа)–Cu, полученных методом холодного газодинамического напыления, пропусканием электрического тока, получено композиционное покрытие TiC–Cu и увеличена адгезия покрытия к подложке.

Данные о формировании структуры и свойствах композитов могут быть использованы при разработке электродных материалов для технологий сварки сопротивлением и электроэрозионной резки. Показана возможность получения паяных соединений медь/графит с использованием промежуточных слоев из сплавов Ti–Cu при ЭИС.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне. Достоверность результатов и обоснованность

выводов подтверждается большим объёмом экспериментальных данных, полученных с применением современного оборудования для синтеза композитов, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также сопоставлением полученных результатов с литературными данными. Предложенные экспериментальные методики и проведенные исследования подтверждают обоснованность выводов, сформулированных в диссертации. Основные результаты диссертационной работы в достаточной степени апробированы, неоднократно докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях.

По теме диссертации опубликовано 10 статей, в том числе 9 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 1 глава в монографии и 12 тезисов докладов.

Научная новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации

1. Изучено влияние длительности МО порошковых смесей ($Ti+C_{сажа}+3Cu$) и ($Ti+C_{графит}+3Cu$) на формирование структуры и морфологии композиционных агломератов, закономерности экзотермического синтеза композитов на основе системы TiC–Cu при реакционном электроискровом спекании влияние. Показано, что при 3 минутной МО в агломератах формируются прослойки титана, а при 10 минутной МО - однородные агломераты и твердый раствор Cu(Ti). В первом случае, формируются области, в которых зерна TiC субмикронного размера распределены в медной матрице, а во втором - формируются области, обедненные зернами TiC.

2. Получены экспериментальные термограммы ТВ механически обработанных смесей ($Ti+C_{сажа}+3Cu$) и ($Ti+C_{графит}+3Cu$). Показано, что максимальная температура теплового взрыва равна температуре плавления меди (1083 °C) и соответствует адиабатической температуре горения смеси. С увеличением длительности МО температура воспламенения и максимальная температура теплового взрыва уменьшаются.

3. Установлено, что распределение зерен карбида титана в композитах TiC-Cu, полученных твердофазным синтезом при ЭИС реакционных смесей (Ti+C+3Cu) и сплав Ti(Cu)-C, определяется распределением углерода в смесях. Полученный результат обусловлен диффузией титана к границе раздела сплав Ti–Cu/углерод.

4. Методом реакционного электроискрового спекания под давлением синтезированы наноструктурные композиты 36 об.% TiC–Cu с относительной плотностью 95 %, электропроводностью 18 % от электропроводности меди, пределом текучести при сжатии 820 МПа и твердостью 360 HV1.

5. Впервые получено неразъемное соединение меди и графита с использованием промежуточных слоев сплавов Ti–Cu при пропускании электрического тока. Впервые проведен синтез композитов с металлической матрицей при обработке электрическим током покрытий, полученных методом ХГН.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Полученные результаты исследования формирования фазового состава и структуры композитов, синтезированных при реакционном электроискровом спекании смесей (Ti+C+3Cu), (Ti+C+3Al) и (W+C+3Cu) расширяют понимание физико-химических процессов, протекающих при твердофазном синтезе композитов с металлическими матрицами.

2. Методом реакционного электроискрового спекания под давлением синтезированы плотные наноструктурные композиты TiC–Cu, сочетающие высокую электропроводность и высокую механическую прочность. Композиты 36 об.% TiC–Cu имеют твердость по Виккерсу 360 HV1, предел текучести при сжатии 820 МПа и электропроводность, равную 18 % от электропроводности меди. Полученные результаты могут быть использованы при разработке материалов для электродов в установках сварки сопротивлением.

4. Показана возможность получения паяных соединений медь-графит с промежуточным слоем из сплава Ti–Cu при обработке методом ЭИС.

5. На примере системы Ti–C–Cu показана возможность модификации фазового состава и структуры покрытий, полученных ХГН, а также увеличения их адгезии к подложке при обработке методом ЭИС.

Научная и практическая значимость

Полученные результаты расширяют представления о природе процессов, происходящих при реакционном электроискровом спекании под давлением механически обработанных смесей. Установлено, что реакционное электроискровое спекание под давлением механически обработанных смесей является эффективным одностадийным способом синтеза плотных композитов с металлической матрицей. Установлено влияние длительности механической обработки на формирование микроструктуры композиционных агломератов Ti–C–3Cu и формирование фазового состава и микроструктуры композитов TiC–Cu, синтезированных при реакционном электроискровом спекании под давлением. На основе анализа параметров теплового взрыва механически обработанных смесей (Ti+C+3Cu), фазового состава и микроструктуры продуктов теплового взрыва и композитов, полученных ЭИС, определены условия раздельного влияние джоулева и химического нагрева на микроструктуру синтезируемого композита. Изучен механизм формирования фазового состава и структуры композитов с металлической матрицей на основе системы TiC-Cu при реакционном электроискровом спекании под давлением механически обработанных смесей Ti-C(сажа)-Cu. Синтезированы наноструктурные композиты TiC–Cu, сочетающие высокую электропроводность и высокую механическую прочность. Композиты 36 об.% TiC–Cu имеют твердость по Виккерсу 360 HV1, предел текучести при сжатии 820 МПа и электропроводность, равную 18 % от электропроводности меди. Впервые получено неразъемное соединение меди и графита с использованием промежуточных слоев сплавов Ti–Cu при пропускании электрического тока.

Синтезированы композиты с металлической матрицей при обработке электрическим током покрытий, полученных методом ХГН. Изучены особенности обработки электрическим током под давлением покрытий Ti–C–Cu, полученных методом ХГН, что позволило осуществить твердофазный синтез TiC и улучшить структурные характеристики покрытий.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о существенном научном вкладе данного диссертационного исследования в развитие области применения реакционного электроискрового спекания под давлением механически обработанных смесей для получения КММ на основе TiC-Cu и исследования свойств этих материалов. Практическая значимость работы заключается в создании научных основ синтеза плотных КММ на основе TiC-Cu методом реакционного электроискрового спекания под давлением.

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности, по которой она защищается

Диссертационная работа Видюк Т. М. «Особенности фазовых и структурных превращений в системе Ti–C–Cu при электроискровом спекании и холодном газодинамическом напылении», соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела по пунктам 1, 3 и 8:

(1) Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов.

(3) Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов.

(8) Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Замечания по диссертационной работе

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований, к диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. Во второй главе диссертации в разделе описания экспериментов по тепловому взрыву (стр. 46) не указаны геометрические размеры и относительная плотность исследуемых образцов, а также точность измерения температуры воспламенения и максимальной температуры теплового взрыва. Не ясно, поддерживались ли в экспериментах эти параметры постоянными?

2. В диссертации в описании экспериментов по получению композиционных материалов методом электроискрового спекания порошковых смесей (стр. 46) указано, что «в ходе спекания регистрировали изменение температуры, смещение пуансонов, а также изменение электрического тока и напряжения». Однако в материалах диссертации не представлены экспериментальные зависимости изменения во времени электрического тока и напряжения. Сопоставление указанных зависимостей с термограммами теплового взрыва реакционных смесей позволили бы

убедительно обосновать, что «образование расплава на межчастичных контактах во время электроискрового спекания (ЭИС) при 900-980 °С обусловлено прохождением электрического тока через материал, а не теплотой реакции образования карбида титана».

3. В диссертации представлены экспериментальные термограммы теплового взрыва механически обработанных смесей ($Ti+C_{сажа}+3Cu$) (стр. 46, рис. 20) и ($Ti+C_{графит}+3Cu$) (стр. 77, рис. 40). На этих кривых температура образцов монотонно возрастает от начальной до максимальной. Не ясно, как определялись температуры воспламенения реакционных смесей, так как на термограммах отсутствуют особые точки?

4. В диссертации представлены экспериментальные зависимости температуры воспламенения смесей ($Ti+C_{сажа}+3Cu$), механически обработанных в течение 3-10 минут (стр. 46, рис. 21) и смесей ($Ti+C_{графит}+3Cu$), механически обработанных в течение 5-12 минут (стр. 77, рис. 41). Температура воспламенения в первом случае уменьшается от 830 до 480 °С, а во втором – от 680 до 470 °С. Это указывает на то, что смеси ($Ti+C_{графит}+3Cu$) проявляют белее высокую реакционную способность, чем смеси ($Ti+C_{сажа}+3Cu$). При этом в диссертации представлены данные о том, что смеси содержащие сажу перемешиваются более эффективно, чем содержащие графит (стр. 77, 78). Низкий уровень перемешивания смеси с графитом подтверждается присутствием областей, обогащенных титаном (Рис. 43в), а фаза TiC имеет нестехиометрический состав по углероду. Последнее указывает на то, что смеси ($Ti+C_{графит}+3Cu$) проявляют более высокую реакционную способность, обусловленную меньшим размером частиц сажи. Указанные результаты находятся в противоречии. Поэтому не ясно, почему температура воспламенения смесей ($Ti+C_{графит}+3Cu$) ниже, чем температура воспламенения смесей ($Ti+C_{сажа}+3Cu$)?

5. Не ясно, почему увеличение длительности механической обработки приводит к уменьшению температуры воспламенения смесей ($Ti+C_{сажа}+3Cu$), (диссертация, стр. 46, рис. 21) и смесей ($Ti+C_{графит}+3Cu$), (диссертация, стр. 78, рис. 41)? Уменьшение максимальной температуры теплового взрыва объясняется образованием карбида титана в процессе механической обработки, что приводит к уменьшению запаса химической энергии в системах. Образование инертного продукта – TiC, образовавшегося при механической обработке, должно приводить к росту температуры воспламенения, так как необходимо компенсировать уменьшение мощности тепловыделения, обусловленное содержанием инертного продукта.

6. В диссертации на рис. 15, 22, 25, 27–32, 35, 37, 38, 43–45, 48–50, 55, 67, 77–80, на которых представлены микроструктуры композитов, отсутствуют обозначения отдельных фаз, что затрудняет чтение диссертации, а два рисунка, представленные на стр. 89, обозначены одинаковым номером - 55.

Заключение

Указанные замечания не снижают ценность и значимость научно-исследовательской работы Видюк Томилы Максимовны. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, отдельные ее главы логически взаимосвязаны и направлены на исследование особенностей фазовых и структурных превращений в системе Ti–C–Cu при электроискровом спекании и холодном газодинамическом напылении. Она имеет существенное значение для развития химия твердого тела, по направлению применения реакционного электроискрового спекания механически обработанных смесей для получения композитов с металлической матрицей. Работа выполнена на высоком научном уровне, содержит новые важные теоретические и экспериментальные данные, выводы по результатам работы обоснованы, автореферат соответствует содержанию диссертации.

По объёму полученных результатов и научной значимости диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор - Видюк Томила Максимовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. - Химия твердого тела.

Официальный оппонент,
Щербаков Владимир Андреевич, главный научный сотрудник,
доктор физико-математических наук, (специальность 01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества),
ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук
Тел.: +7(905) 535-57-22; E-mail: vladimir@ism.ac.ru
142432, Черноголовка, Московская область, ул. Ак. Осипьяна, д.8.

07 ноября 2022 г.

Подпись заверяю

Ученый секретарь ИСМАН
Петров Е.В.