

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Удмуртский
федеральный исследовательский центр Уральского
отделения Российской академии наук» (УдмФИЦ

УрО РАН),

доктор физико-математических наук

Альес М.Ю.

2022 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Видюк Томилы Максимовны

**«Особенности фазовых и структурных превращений в системе Ti–C–Si при
электроискровом спекании и холодном газодинамическом напылении»**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Реакционный подход к формированию композитов с металлическими матрицами (КММ), заключающийся в синтезе упрочняющей фазы в присутствии металла-матрицы, позволяет получать структуры, формирование которых невозможно простым перемешиванием и консолидацией ранее полученных компонентов. Научный и практический интерес представляет выявление новых закономерностей синтеза КММ с улучшенными механическими и функциональными свойствами в условиях протекания электрического тока и неравновесного компактирования. Диссертационная работа посвящена исследованию процессов структурообразования, происходящих при электроискровом спекании (ЭИС) порошковых смесей Ti–C–Si, механически обработанных в высокоэнергетической шаровой мельнице. Исследование взаимосвязи между морфологией частиц в реакционных смесях и формированием структуры композитов при ЭИС, а также исследование вопроса разделения эффектов джоулева нагрева и выделения тепла экзотермической реакции при ЭИС проводятся впервые и являются важной научной задачей, что обуславливает **актуальность** темы диссертационной работы.

Структура и содержание диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 206 источников. Работа изложена на 142 страницах и содержит 80 рисунков и 13 таблиц.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором детально рассмотрены процессы, происходящие в консолидированных и порошковых материалах при пропускании электрического тока. Описаны процессы формирования структуры КММ при реакционном ЭИС, особенности получения композиционных покрытий методом холодного газодинамического напыления, а также возможности метода ЭИС как способа высокотемпературной пайки разнородных материалов. В работе описаны химические взаимодействия в системе Ti-C-Cu, проанализированы фазовые диаграммы соответствующих двойных систем. Внимание уделено способам получения, структуре, свойствам и областям применения композитов TiC-Cu. На основе проведенного литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны способы получения спеченных композитов и покрытий TiC-Cu и методы исследования их фазового состава, структуры и свойств. Приведены сведения об использованных реагентах и материалах. Перечислены физико-химические методы исследования, использованные для анализа полученных материалов: рентгенофазовый анализ, определение параметров кристаллической структуры с использованием метода Ритвельда, микрорентгеноспектральный анализ, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, определение твердости методом Виккерса, определение механической прочности при сжатии, определение электропроводности методом вихревых токов. Используемые экспериментальные методы и современное оборудование являются достаточными для решения задач, поставленных в диссертации.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты исследования композитов TiC-Cu, полученных в ходе реакционного ЭИС механически обработанных порошковых смесей Ti-C-3Cu. Установлено, каким образом длительность высокоэнергетической обработки влияет на форму частиц, и, как следствие, на процесс ЭИС. Частицы, форма которых близка к сферической, проявляют тенденцию к плавлению на межчастичных контактах в условиях ЭИС. Сравнением температур теплового взрыва установлено, что причиной локального перегрева и плавления материала при спекании смесей Ti-C-3Cu при температурах 900-980°C является электрический ток высокой плотности, сконцентрированный на контактах частиц. Выбор реагента-углерода (сажа или графит) влияет на процесс формирования композиционных частиц при механической обработке, и сказывается на структурообразование композитов при последующем ЭИС. Показано, что высокая растворимость титана в медной матрице является фактором, способствующим синтезу композитов TiC-Cu. Приведены результаты определения механических свойств и электропроводности синтезированных материалов. Наилучшим сочетанием свойств обладает композит 36 об.% TiC-Cu, полученный при ЭИС (980°C, выдержка 5 мин) смеси Ti-C_{графит}-3Cu, механически обработанной в течение 10 мин в мельнице АГО-2.

Четвертая глава посвящена экспериментальному исследованию взаимодействия сплава $Ti_{25}Cu_{75}$ с углеродом при ЭИС. Результаты модельных экспериментов и исследований структурных превращений при ЭИС смесей (сплав $Ti_{25}Cu_{75}$)-С показали, что распределение частиц карбида титана в композитах TiC-Cu в основном соответствует распределению реагента - углерода в реакционной смеси. Исследована возможность получения паяных соединений медь/графит методом ЭИС с использованием промежуточных слоев из ленты сплава $Ti_{25}Cu_{75}$ и слоев порошка $Ti_{33}Cu_{67}$. Показано, что формированию прочных паяных соединений меди и графита способствует высокая плотность тока в области пайки, провоцирующая дополнительный перегрев и плавление промежуточного слоя.

В пятой главе продемонстрирована возможность применения метода ЭИС для синтеза фазы TiC в покрытиях Ti-C-Cu, полученных методом холодного газодинамического напыления. За счет непродолжительности обработки методом ЭИС не снижается твердость напыленного слоя, повышается его адгезия к подложке.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. На защиту вынесены 4 положения, которые описывают закономерности процессов структурообразования спеченных материалов и покрытий TiC-Cu. Последовательное и логичное изложение содержания диссертации позволяет однозначно оценить соответствие положений, выносимых на защиту, и сделанных выводов.

Материалы диссертации представлены в 10 статьях, в том числе в 9 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus., а также прошли апробацию на 12-ти международных и российских научных конференциях. По теме диссертации опубликована 1 глава в монографии.

Апробация работы и публикация результатов достаточны и в полной мере отражают содержание диссертации.

Достоверность результатов, полученных в работе, не вызывает сомнений и обеспечивается применением современных методов анализа состава и структуры материалов, воспроизводимостью результатов, применением статистической обработки данных, а также соответствием результатов, полученных с помощью различных методов.

Научная новизна работы

В диссертационной работе Видюк Т.М. впервые исследовано влияние морфологии частиц (агломератов) в смесях Ti-C_{сажа}-3Cu и Ti-C_{графит}-3Cu, полученных высокоэнергетической механической обработкой, на процесс структурообразования композитов TiC-Cu при ЭИС. Определены времена обработки порошковых смесей (при используемых в работе условий механообработки - тип мельницы, количество, материал и ускорение шаров и т.д.) для получения частиц, форма которых близка к сферической. При ЭИС таких частиц происходит существенный

перегрев и плавление материала в областях контактов частиц. Впервые исследовано влияние теплоты экзотермической реакции и джоулева нагрева на структурообразование композитов TiC-Cu при реакционном спекании смесей Ti-C_{сажа}-3Cu и Ti-C_{графит}-3Cu. Установлено, что причиной локальных перегревов материала при ЭИС является повышенное электрическое сопротивление на контактах частиц. В работе впервые исследовано взаимодействие сплава Ti₂₅Cu₇₅ с углеродом в условиях электроискрового спекания, а также исследованы диффузионные процессы, происходящие при синтезе композитов TiC-Cu из смесей Ti-C_{сажа}-3Cu и Ti-C_{графит}-3Cu. Показано, что при используемых условиях реакционного спекания смесей Ti-C_{сажа}-3Cu и Ti-C_{графит}-3Cu, наблюдается диффузия карбидообразующего элемента титана к частицам углеродного компонента. Расположение частиц продукта реакции TiC в полученном композите определяется распределением углеродного компонента в реакционной смеси. В работе впервые осуществлена обработка покрытий Ti-C-Cu, полученных холодным газодинамическим напылением, в условиях ЭИС с целью синтеза упрочняющей фазы TiC. Впервые при пропускании электрического тока в условиях ЭИС получены паяные соединения меди и графита с использованием сплавов Ti₂₅Cu₇₅ и Ti₃₃Cu₆₇ в качестве материалов-припоев. Продемонстрировано, что при получении паяных соединений медь/графит с беспористой структурой происходит локальное плавление материала в зоне пайки и образование фазы TiC.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты, полученные в диссертационной работе Видюк Т.М., вносят вклад в понимание физико-химических процессов, происходящих при синтезе КММ в условиях пропускания электрического тока под давлением. Исследование влияния морфологии и микроструктуры композиционных агломератов на процесс ЭИС расширяет возможности для синтеза КММ со структурами, не достижимыми при использовании нереакционных методов получения композитов.

При реакционном ЭИС механически обработанных смесей Ti-C-3Cu получены наноструктурированные композиты 36 об.%TiC-Cu, обладающие выгодным сочетанием свойств, а именно относительной плотностью 95% и электропроводностью 18% от электропроводности меди, пределом текучести при сжатии 820 МПа, пределом прочности при сжатии 920 МПа и твердостью 360 HV1. С практической точки зрения полученные материалы могут рассматриваться в качестве материалов-электродов в установках сварки сопротивлением и электроэрозионной резки.

Показана возможность получения паяных соединений меди и графита с промежуточным слоем из сплава Ti-Cu при пропускании электрического тока в условиях ЭИС. На примере системы Ti-C-Cu показана возможность изменения фазового состава и структуры покрытий,

полученных методом холодного газодинамического напыления, а также увеличения их адгезии к подложке при термообработке в условиях ЭИС.

Результаты представленной диссертации могут быть использованы в организациях, занимающихся разработкой композиционных материалов с использованием методов механообработки и ЭИС, в частности: Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН (Новосибирск); Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (Черноголовка); Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» (Москва); Национальном исследовательском Томском политехническом университете; Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского и Федеральном исследовательском Центре «Институт прикладной физики РАН» (Нижний Новгород); Уральском федеральном университете им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Удмуртском федеральном исследовательском центре Уральского отделения Российской академии наук.

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

1. Нельзя полностью исключать возможность диффузии углерода в медную матрицу. В [1] показано, что при деформировании меди с высокой скоростью – в условиях магнитноимпульсной (10^3 - 10^4 с⁻¹) и взрывной (10^5 - $5 \cdot 10^5$ с⁻¹) обработок без нагрева происходит проникновение углерода в медь (из контактирующего с медью графита), пропорциональное скорости деформации, на глубину от 300 до 500 мкм. При одновременном действии повышенных температур ($\Delta T \sim 400^\circ$) и скоростной пластической деформации происходит выделение графита, образование карбидов меди CuC_2 и Cu_2C_2 . [Миронова Т.В. Особенности взаимодействия Fe, Ni, Ti, Cu с атомами внедрения C, N, O при импульсных воздействиях/ Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Самара, 2011.] В процессе МО скорость деформирования металла $\sim 10^4$ с⁻¹, а в планетарных мельницах типа АГО-2 возможно нагревание шаров до 400-500°C [Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35, №2]. Таким образом, перераспределение углерода и титана в медной матрице при МО может привести к формированию карбидов не только вокруг частиц углерода, но и за счет 7,6 ат.% титана, растворенных в медной матрице, чем, возможно, объясняется наблюдаемый в работе дисбаланс по углероду.

2. На рис. 70 образование карбидов титана в медной матрице объясняется возможным расплавом зоны контакта и не рассматривается возможность диффузии углерода по границам нанокристаллического (частично аморфного) сплава, которая может превышать диффузию по объему на несколько порядков, и коэффициент диффузии углерода по границам

практически равен коэффициенту диффузии в жидкости [Васильев Л.С., Ломаева С.Ф. К анализу механизмов пересыщения металлических порошков примесями внедрения в условиях механоактивации// Металлы. 2003.№4. С.48-59].

3. В выводе 2 к главе 3 снижение температуры теплового взрыва с увеличением времени МО автор связывает с частичным протеканием реакции образования TiC в барабанах мельницы, переставив местами причину и следствие. Как неоднократно указано в тексте диссертации (например, на стр. 59), снижение температур инициирования реакций с увеличением времени продолжительности МО связано с сокращением диффузионных расстояний и образованием дефектов в частицах реагентов. По этой причине реакции начинаются уже в процессе МО.

4. На рис. 61 показаны результаты микрорентгеноспектрального анализа вдоль линии, пересекающей границу раздела сплав/TiC. Почему распределение углерода практически равномерное по всей линии анализа и не наблюдается резкого скачка при переходе к TiC, как для Ti?

5. На стр. 68 утверждается, что частицы (после МО) наноструктурированы, соответственно, затруднена их пластическая деформация. Однако, при механической обработке размер зерна может достигать 10 нм и менее. А при размере зерна 50 нм и менее коэффициент Холла-Петча оказывается отрицательным и зернограничное упрочнение заменяется зернограничным разупрочнением, прочность (предел текучести) будет уменьшаться [Глезер А.М. и др. Основы пластической деформации наноструктурных материалов. М., Физматлит, 2016], т.е. нанокристаллическая структура частиц после МО должна способствовать пластической деформации при приложении давления.

6. В диссертации проведено сравнение свойств синтезированных композитов только с WC70Cu, нет данных по свойствам систем TiC-Cu, полученными другими авторами и другими методами. Например, в работе [Zhang D. et al. The effect of in situ nano-sized particle content on the properties of TiCx/Cu composites// J. Materials Research and Technology. 2021.Vol. 10. P. 453-459] для композита 30об.%TiC-Cu получены более высокие значения электропроводности. Стоило бы провести анализ и показать преимущества предложенного автором подхода.

7. В пункте 4.2 не приведена длительность МО.

8. В диссертации имеются опечатки и неточные формулировки, в качестве примера можно привести следующие: на рис. 32б – неправильно указано время выдержки, на стр.102 в описании черно-белого рисунка 63 указывается на «красную линию», на рис. 23 и 26 не видны некоторые дифрактограммы.

Сделанные замечания не снижают положительное впечатление от работы. Обоснованность научных положений, выносимых на защиту, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Работа соответствует отрасли наук – химические науки и 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.

Заключение. По актуальности, новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований диссертационная работа «**Особенности фазовых и структурных превращений в системе Ti–C–Cu при электроискровом спекании и холодном газодинамическом напылении**» полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о присуждении учёных степеней», утверждённом постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (раздел II, пункты 9-14) с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 26 сентября 2022 г. № 842, а ее автор, Видюк Томила Максимовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании Ученого Совета Физико-технического института Удмуртского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, протокол № 2 от 02.11.2022.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Видюк Томилы Максимовны составили:

Главный научный сотрудник отдела «Физика и химия наноматериалов», доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Ломаева Светлана Федоровна



Почтовый адрес: Россия, 426067, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной, д. 34

Телефон: +7(919) 901-53-27, e-mail: lomaeva@udman.ru

Старший научный сотрудник отдела «Физика и химия наноматериалов», кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Еремина Марина Анатольевна



Почтовый адрес: Россия, 426067, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной, д. 34

Телефон: +7(912) 440-70-99, e-mail: mrere@udman.ru