

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента Горшкова Владимира Алексеевича  
на диссертационную работу Манаковой Ольги Сергеевны

«Дисперсионно-твердеющие СВС - материалы на основе двойных карбидов (Ti, Zr)C и (Ti, Nb)C и их применение в технологиях электроискрового легирования»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

### **Актуальность темы выполненной работы**

Современный уровень научно-технического прогресса предъявляет возрастающие требования к материалам и покрытиям, работающим под воздействием больших нагрузок и температур в агрессивных средах. Значительные перспективы получения таких материалов имеет метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а из известных способов нанесения защитных покрытий – технология электроискрового легирования (ЭИЛ). Эти технологии характеризуются относительной простотой применяемого оборудования, экологической чистотой, низкой энергоемкостью процесса и высокой производительностью. Применяемые в качестве электродных материалов стандартные твердые сплавы на основе карбида вольфрама марок ВК (WC-Co), ТК (TiC-WC-Co), ТН (TiC-Ni-Mo) не всегда обеспечивают необходимый уровень эксплуатационных характеристик наплавленных слоев. Композиционные керамические электродные материалы систем: Ti-Zr-C-связка и Ti-Nb-C-связка, полученные методом СВС с последующим вакуумным отжигом, обладают высокой твердостью, прочностью, температурой плавления и являются перспективными для нанесения покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками методом ЭИЛ. Поэтому тема диссертационной работы Манаковой Ольги Сергеевны «Дисперсионно-твердеющие СВС - материалы на основе двойных карбидов (Ti,Zr)C и (Ti,Nb)C и их применение в технологиях электроискрового легирования» представляется актуальной и имеет важное значение для науки и практики. Актуальность данного исследования подтверждается, также, выполнением ее в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по проектам ФЦП, государственных заданий Министерства образования и науки РФ, договоров в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров. Диссертационная работа Манаковой О.С. относится к приоритетному направлению науки и технологий Российской Федерации, связанному с созданием керамических композиционных материалов.

## **Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций**

К научной новизне выполненного исследования можно отнести установление механизма и стадийности протекания реакций при СВС синтезе соединений в системе Ti–Zr–C-связка при варьировании содержания Zr и связки. В продуктах синтеза с содержанием Zr > 11 % зерна пересыщенного твердого раствора на основе карбида титана (Ti,Zr)C образуются уже в зоне горения; в зоне догорания происходит рост зерен и частичный распад пересыщенного твердого раствора на две фазы (Ti, Zr)C и (Zr, Ti)C, а в связке образуется интерметаллидная прослойка фазы Лавеса (Ni, Co)(Ti, Zr)<sub>2</sub> (при 5 % связки) или фазы Ti(Ni,Co) (при 20 и 30 % связки). Показано, что вакуумный отжиг при 900 °C в течение 4 часов продуктов синтеза системы Ti–Zr–C-связка с содержанием Zr > 11 % повышает степень твердорастворных превращений, в результате чего увеличивается концентрация фазы на основе карбида циркония (Zr,Ti)C, а в сплавах с содержанием Zr > 22 % помимо фазы Ti(Ni,Co) выделяется интерметаллид ZrCo<sub>2</sub> с размером частиц менее 100 нм.

Для системы Ti–Nb–C-связка установлен механизм и стадийность химических превращений в волне горения смесей, состоящий в том, что пересыщенный твердый раствор (Ti, Nb)C образуется в зоне догорания, при этом карбидные зерна имеют характерную кольцевую структуру с повышенной концентрацией ниобия на периферии зерен. Вакуумный отжиг при 850 °C в течение 1 часа продуктов синтеза при содержании связки 5% приводит к выделению избыточной фазы β - (Ti,Nb), а при 30% связки - наноразмерных фаз NbCo<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>NbAl, Ni<sub>2</sub>NbAl.

Выявлено положительное влияние вакуумного отжига продуктов синтеза на эрозионную способность разработанных материалов в дуге разряда импульсного электроискрового процесса и скорость формирования покрытий на подложках из стали и титанового сплава.

## **Значимость для науки и производства полученных результатов**

Практическая значимость диссертации обусловлена тем, что из разработанных оптимальных составов дисперсионно-твердеющих материалов были изготовлены электроды, которые были опробованы на предприятиях: ОАО «Уральский научно-технологический комплекс» (г. Нижний Тагил), ООО «Битас» (г. Самара), ООО «Транспортные шагающие системы» (г. Москва). Практическая ценность работы подтверждена разработкой технологической инструкции и технических условий на производство электродов для ручной и механизированной электроискровой обработки, а также на процесс электроискрового упрочнения деталей двигателей внутреннего сгорания. Полученные данные об оптимальных технологических режимах силового СВС-компактирования и последующей термообработке дисперсионно-твердеющих композиционных керамических материалов (электродов) на



основе карбида титана оформлены в виде ноу-хау.

### **Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения**

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, имеют достаточно высокую степень научной обоснованности и не вызывают сомнений. Прежде всего, это обеспечивается самим подходом к исследованию. Автор диссертации правильно сформулировала цели и задачи своей работы и, судя по содержанию диссертации и автореферата, их выполнила.

### **Общая характеристика диссертационной работы.**

Диссертационная работа Манаковой Ольги Сергеевны состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников и 7 приложений. Диссертация изложена на 165 страницах, содержит 33 таблиц, 48 рисунков, 14 формул. Список использованной литературы содержит 128 источников.

**Во введении** приведена общая характеристика работы, дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены требования к электродным материалам, преимущества использования безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС) по сравнению с традиционными сплавами для ЭИЛ. Показано, что модифицирование электродных материалов дисперсными частицами, а также введение легкоплавкой связки приводит к увеличению эрозионной способности электродов, а также повышению эксплуатационных характеристик МФП. Указаны пути совершенствования составов и технологических процессов при производстве БВТС, в частности, путем использования процесса СВС при получении тугоплавких керамических материалов. Рассмотрены механизмы структурообразования продуктов СВС в системах на основе карбида титана, легированного переходными металлами. Показано влияние отжига на изменение фазового состава конечных продуктов синтеза. Представлен способ снижения остаточной пористости керамических СВС - материалов путем введения в шихту легкоплавких металлов (никеля). Показана перспективность направления разработки новых составов электродных материалов для нанесения жаро- и износостойких покрытий по технологии ЭИЛ.

**Во второй главе** дано описание исходных материалов для синтеза систем Ti–Zr–C и Ti–Nb–C с различным содержанием связки, а также стандартных и новых методик исследования и используемого оборудования.

**В третьей и четвертой главах** приведены результаты исследования влияния количества связки на параметры горения шихты систем Ti–Zr–C–связка и Ti–Nb–C–связка, выявлены особенности структуро- и фазообразования продуктов синтеза в волне горения, измерены свойства полученных материалов, представлены результаты лабораторных исследований по изучению кинетики массопереноса, особенностей формирования фазового состава, структуры и свойств электроискровых покрытий из ДТ электродных материалов на подложках из титана ВТЗ-1 и стали Х12МФ. Для исследования стадийности процессов фазо- и структурообразования в волне горения дисперсионно-твердеющих материалов в системе Ti–Zr–C–связка были проведены эксперименты по закалке волны горения в медном клине методом остановленного фронта горения (ОФГ) с последующим исследованием состава и структуры характерных участков ОФГ. Предложены схемы формирования структуры конечных продуктов синтеза. Показано влияние отжига на фазовый состав синтезированных материалов. Выбраны оптимальные составы для разработки оптимальных режимов нанесения покрытий методом ЭИЛ.

**Пятая глава** посвящена практическому опробованию полученных ДТ керамических электродных материалов и покрытий и разработке технологических регламентов.

#### **Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям**

Выполнены все требования предъявляемые к диссертациям. Подробно проведен литературный обзор всех значимых публикаций, относящихся к заданной теме диссертации. Проведен анализ этих публикаций, правильно установлены задачи исследования, выбраны исследуемые составы и методы их исследования. Экспериментальные результаты представлены четко, как в виде графиков и фотографий структур, так и текста их описывающего. Работа написана грамотным языком. Диссертация и автореферат содержат требуемые разделы и соответствуют друг другу.

#### **Основные достоинства и недостатки по содержанию диссертации**

Особо следует отметить высокий научный уровень работы. Все успешные научные положения отмечены выше. Значение выполненной диссертации большое, поскольку позволила выполнить ряд научных проектов.

Вместе с тем необходимо указать на некоторые недостатки работы, ее спорные положения, побуждающие к дискуссии.

#### **Замечания по диссертационной работе**

1. На с. 76 диссертации автор утверждает, что экспериментальные значения Тг



соответствуют результатам термодинамического расчета, однако это не совсем так, особенно для составов №1-3 (табл. 8 и 9). С чем это связано?

2. На рис. 11 (с. 77) не обозначено соответствие кривых и составов.
3. На с. 79 приведены рассчитанные эффективные энергии активации (таблица 10). Почему для состава с 20 % связки энергия активации имеет минимальные значения?
4. На с. 80 автором указано, что полученные значения эффективной энергии активации свидетельствуют о том, что процесс горения в системе Ti–Zr–C-металлическая связка лимитируется реакционной диффузией в расплаве. Каким образом это было определено?
5. В диссертации часто приводятся номера составов систем и их шифры  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  с различным содержанием связки, что усложняет восприятие текста. Для упрощения понимания текста можно было бы в начале каждой экспериментальной главы привести исследуемые составы, приведенные на с. 54.
6. На с. 89-90 говорится об оптимизации режимов силового СВС - компактирования по получению образцов керамических материалов. Почему не показаны результаты данных экспериментов?
7. На с. 91 в табл. 16 приведены физико-механические свойства материалов системы Ti–Zr–C со связкой до и после отжига. Почему наиболее высокими свойствами обладает образец (№6) при содержании связки 20 %, полученный без термообработки, хотя в работе часто говорится о положительном влиянии отжига (увеличение содержания карбидных фаз, повышение жаростойкости и т.д.)?
8. На с. 128-129 заявлено, что для процесса ЭИЛ оптимальными являются электроды с 30 % связки. Однако на с. 118 рекомендованы ДТ материалы Ti–Nb–C для применения в качестве конструкционной и функциональной керамики с 20 и 30% связки. С чем связано такое расхождение?

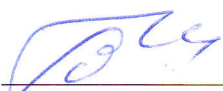
### **Заключение**

В целом, несмотря на отмеченные замечания, представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно - квалификационную работу.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 15 научно-технических конференциях, опубликованы в 4 статьях в журналах из перечня ВАК. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в области получения жаростойких пленок при разработке перспективных изделий авиационной промышленности.

Учитывая актуальность выполненных исследований, имеющуюся научную новизну и практическую значимость результатов, считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Манакова Ольга Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Ведущий научный сотрудник,  
Лаборатории №5 ФГБУН ИСМАН  
Доктор технических наук

 В. А. Горшков

Подпись В.А.Горшкова заверяю:  
Ученый секретарь ФГБУН ИСМАН,  
Кандидат физ.-мат. наук



 О.К. Камынина

Горшков В. А.

142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8

Тел. 8-(49652)-46-234, gorsh@ism.ac.ru