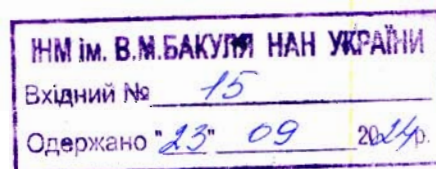


ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Стратійчука Дениса Анатолійовича «Наукові засади створення термостійких надтвердих композитів інструментального призначення із зв'язками на основі тугоплавких сполук перехідних металів», представлені на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 - «матеріалознавство»

1. Актуальність теми дисертації та відповідність спеціальності 05.02.01- матеріалознавство

Головною умовою застосування алмазного інструменту та інструменту із надтвердого нітриду бору є стійкість до зношування. Для обробки матеріалів із високою твердістю створені та застосовуються широкий спектр композиційних матеріалів, які представляють собою зерна алмазу чи кубічного нітриду бору, що закріплені в полімерній, металевій чи керамічній матриці. Під час експлуатації в технології обробки твердих матеріалів найбільш стійкими до зношування є керамічні матриці. Зносостійкість керамічного матеріалу як правило тим більша, чим більша твердість та міцність. Окрім того керамічний матеріал повинен бути високотеплопровідним і інертним хімічно до якомога вищих 1100 і більше °С, що виникають в контакті інструменту з матеріалом, який обробляється. Найбільш високою міцністю і твердістю володіють карбіди та бориди перехідних металів. Але виготовлена із порошків тугоплавких сполук кераміка має невисоку в порівнянні з металами і сплавами міцність. Міцність керамічного матеріалу визначається природою, фазовим складом та мікроструктурою матеріалу. Для зміцнення керамічних матеріалів застосовують декілька механізмів серед яких подрібнення зерна, створення внутрішніх напружень, введення пластичної зв'язки, армування волокнами, тощо. Робота Стратійчука Дениса Анатолійовича є актуальною оскільки



спрямована на вирішення проблеми підвищення зносостійкості інструменту із надтвердих алмазу та кубічного нітриду бору шляхом створення науково-технологічних основ компактування керамічної матриці наповненої зернами із алмазу чи нітриду бору шляхом спікання в комірках високого тиску гетерофазної суміші із порошків карбідів, боридів та силіцидів перехідних металів з додаванням порошків алюмінію. Актуальність роботи полягає в тому, що під час спікання з одночасним нагріванням та накладаннями високого тиску відбувається зміна фазового складу та властивостей керамічної матриці, які не можливо отримати в звичайних умовах високо інтенсивних методів компактування типу гарячого пресування.

Слід зазначити оригінальність підходу до вирішення проблеми одночасного підвищення модуля пружності керамічного гетерофазного матеріалу матричної фази шляхом формування подвійних сполук типу карбідів, борокарбідів, карбонітридів, карбосиліцидів, які мають широку область гомогенності і більшу мікропластичність за високих значень модуля пружності. Саме поєднання високих тисків і температур консолідації суміші порошків тугоплавких сполук та надтвердих фаз алмазу та кубічного нітриду бору дозволило отримати результати по високо щільній кераміці з широким інтервалом взаємної розчинності компонентів та встановити взаємозв'язок між природою вихідних тугоплавких сполук, ступенем і природою продуктів хімічної взаємодії, атомнокристалічною будовою фаз і пружними характеристиками, міцністю та твердістю компактного керамічного композиційного матеріалу наповненого зернами алмазу та кубічного нітриду бору.

За спрямуванням дисертація Стратійчука Д.А. відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

2. Ступінь обґрунтованості, повнота і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій у дисертаційній роботі забезпечено значним об'ємом взаємодоповнювальних експериментальних та теоретичних досліджень із використанням сучасного обладнання та програмних засобів, а також успішною апробацією і впровадженням в рамках міжнародної співпраці та в промислових умовах обробки твердих матеріалів розробленими інструментами.

У першому розділі наведено стан проблеми створення, проектування, виробництва та застосування інструментальних матеріалів із кубічного нітриду бора, викладено технологічну еволюцію створення надтвердих матеріалів від монофазної cBN-кераміки до матеріалів групи ВН (вміст cBN не менше 70 % об) і високонаповнених керамо-матричних композитів (КМК). Відразу слід зазначити, що короткий огляд проблем з підвищенням працездатності алмазного інструменту викладені на початку **шостого розділу**, розкрито питання їх високої працездатності в умовах промислового виробництва і особливо застосування в тих технологіях обробки, в яких алмазний інструмент є фактично незамінним. Проаналізовано вплив природи порошків тугоплавких сполук на активацію процесів спікання алмазних мікропорошків та зміну властивостей надтвердої $S_{\text{АЛМ}}$ - кераміки.

Другий розділ присвячено створенню методики консолідації суміші порошків кубічного нітриду бору та тугоплавких сполук, порошків алмазу та тугоплавких сполук в умовах комірок високого тиску .

Завдяки вдосконаленню методу спікання в апаратах високого тиску типу «тороїд-30» отримані композиційні керамічні матеріалів з надійно відтворюваними фізико-технічними та експлуатаційними характеристиками. Вдосконалений метод спікання дозволяє випускати ріжучі пластини не тільки в лабораторних, а і в промислових масштабах. Розроблений метод дозволив достовірно контролювати і температуру і тиск під час довготривалого

спікання твердофазних систем із порошків тугоплавких сполук. Розроблена фактично нова оригінальна методика спікання алмазних композитів твердофазним способом в інтервалі температур 1900-2300 °С та тисків 9-10 ГПа.

У третьому розділі наведено результати досліджень щодо активованого ущільнення, структури і фазоутворення в системах cBN – (карбіди та силіциди 3d-5d металів)-Al. Спікалися суміші порошків cBN-матриці та тугоплавких карбідів TiC, TiCN, NbC, VC, ZrC, Cr₃C₂, TaC, Mo₂C, HfC, Ti₄WC₅, в умовах НРНТ в інтервалі температур 1600-2400 °С. Із силіцидів використані жароміцні: MoSi₂, WSi₂, VSi₂, CrSi₂. Встановлені закономірності процесу сплавоутворення з допомогою XRD- аналізу. Для більшості систем визначено ступінь хімічної взаємодії cBN із карбідом або силіцидом d-металу. Експериментально встановлено утворення відповідного бориду d-елементу, а добавка Al є поглиначем залишкового кисню в системі та дозволяє проводити процес за участю рідкої фази. Також Al – пудра, вступаючи у взаємодію із фазою cBN, у незначній кількості утворює бориди алюмінію та AlN.

Процеси ущільнення під час спікання в умовах всебічного стиснення гетерофазних порошкових сумішей контролювались по модулю пружності. Процеси сплавоутворення - по фазовому складу та зміні періоду кристалічної ґратки. Такий підхід дозволив встановити умови формування безпористої зеренної структури керамічного гетерофазного матеріалу та одночасно контролювати природу фаз, що змінюють як міцність границь зерен, так і механічні властивості фаз, обумовлених їх природою. Слід зазначити, що в роботі доведено вплив хімічної взаємодії між фазами із тугоплавких сполук, алюмінію і нітриду бору на інтенсифікацію процесу ущільнення та формування подвійних карбідів, карбонітридів, боросиліцидів, які за своєю природою не знижують значення пружних характеристик композиту і при цьому вірогідно збільшують мікропластичність. Саме високі значення

модуля пружності і підвищена, в порівнянні з вихідними тугоплавкими сполуками, мікропластичність подвійних може бути поясненням природи підвищення механічних властивостей та зносостійкості інструменту із кубічного нітриду бору з керамічною матрицею.

В третьому розділі детально викладені результати дослідження термічних та експлуатаційних характеристики КМК, спечених на базі cBN. Наводяться результати дослідження процесів окиснення на повітрі КМК групи BL, що отримані в cBN-карбідних та cBN-дисиліцидних системах, що дозволяє прогнозувати можливість застосування та стійкість матеріалу інструменту під час високошвидкостної металообробки (200-500 м/хв), за температур >1000 °С, в області контакту різець-оброблювальна поверхня.

Експериментально встановлено для матеріалів BL- групи величину динамічної границі міцності (R_{md}), яка складала для композитів cBN-TiC-Al (378 МПа), cBN-TiC-WC-Al (309 МПа), cBN-Ti₄WC₅-Al (376 МПа), cBN-NbC-Al (271 МПа). Доведено, що значення R_{md} для композиту cBN-Si₃N₄, який відноситься до ВН групи та містить 97 % об. кубічного нітриду бору, складає 360 МПа. Показано, що динамічна міцність КМК визначається переважно не вмістом cBN у композиті, а особливостями міжфазної взаємодії під час НРНТ спікання, утворенням вторинних продуктів хімічної взаємодії, зернограничними ефектами та міцністю міжзеренних границь. Разом з тим, чисельні значення R_{md} задовольняють вимоги до металооброблювального інструменту, в тому числі під час точіння загартованих до HRC 62 високолегованих сталей та сплавів із ударом, або в режимі напівпереривчастої обробки.

У четвертому розділі розглянуто формування та експлуатаційні характеристики cBN-пластин BL-групи. На першому етапі представлено 2 системи: cBN-TiC-VN-Al, cBN-TiC-ZrN-Al із співвідношенням TiC/VN та TiC/ZrN як 17,5:17,5 або 25/10 % об. Вміст cBN та Al, як і в раніше

досліджених КМК, складає 60 та 5 % об відповідно, інше – суміш карбідів та нітридів. Композити що містять карбонітриди є перспективними щодо можливості заміни комерційного матеріалу під торговою маркою CBN100 (система cBN-TiC-Al) фірми SECO, що широко застосовується в технологіях чистового точіння хромистих нержавіючих сталей та сталей на нікелевій основі.

В четвертому розділі наводяться результати взаємодії матеріалу інструменту з матеріалом деталі, що обробляється. Перш за вперше отримані результати по зношуванню в залежності від хімічного складу композиту та умов контактної взаємодію матеріалу інструменту з матеріалом, що обробляється. Головна увага приділена хімічній сумісності матеріалу інструменту та матеріалу, що обробляється. По суті визначено вклад в процес зношування механічної та хімічної складової.

З метою підвищення стійкості проти хімічної взаємодії інструментального матеріалу з матеріалом, що обробляється, в роботі було цілеспрямовано сформовано оксонітридні композиції у системах cBN-NbN-Al₂O₃-Al, cBN-VN-Al₂O₃-Al, cBN-HfN-Al₂O₃-Al. Доведено, що композиційні керамічні матеріали з оксинітридними фазами здатні замінити відомі світові аналоги під час високошвидкісної металообробки високолегованих сталей та суперсплавів.

У п'ятому розділі розглянуто вплив НРНТ спікання на кристалічну структуру мононітридів MeN та монокарбідів MeC перехідних d - металів IV-V груп, які сумісно із Al формують зв'язки cBN-композитів. На основі теоретичних уявлень про формування атомнокристалічної структури тугоплавких сполук в умовах високих тисків та температур та аналізу результатів рентгеноструктурних досліджень показано, що в умовах НРНТ спікання твердофазна взаємодія компонент суміші cBN- MeN -Al веде до формування пересичених азотом нітридів $MeN_{1+\delta}$, а взаємодія компонент суміші cBN MeC -Al – до формування твердих розчинів $(Me,Al)(C,N)$,

утворення яких певною мірою обумовлюють підвищені механічні властивості досліджених композитів.

У шостому розділі розглянуто вплив зв'язок, а саме тугоплавких карбідів перехідних металів, на реакційне спікання надтвердих матеріалів з наповненням із частинок алмазу. $C_{АЛМ.} - Ti_4WC_5$ твердофазна система вивчена за $T_{СП.} = 1600-2200$ °С із застосуванням захисних екранів з пресованого CsCl та тисків до 10 ГПа, які дозволяють уникнути зворотного фазового перетворення $C_{АЛМ.} \rightarrow C_{ГР.}$ Використання в якості зв'язки подвійного карбіду титану та вольфраму (Ti_4WC_5) продемонструвало ефективне використання вакантних за вуглецем сполук як активаторів спікання алмазних мікропорошків. Аналізуючи дані *XRD*-аналізу, показано відсутність видимої взаємодії між подвійним карбідом Ti_4WC_5 та $C_{АЛМ.}$ Враховуючи твердофазний перебіг НРНТ спікання, активується масо перенесення на стиках зерен, а кількість новоутворених фаз менше 1-2 % мас, що і забезпечує високі значення модуля пружності та механічних характеристик композиційного матеріалу.

Для вирішення науково-технічної проблеми створення керамічних композиційних матеріалів з підвищеними характеристиками міцності, твердості, тріщиностійкості та зносостійкості в роботі вирішено низку складних неординарних проблем, кожна з яких є причиною наслідковим явищем між більш глобальними вузлами виявленими під час експериментальних досліджень. Серед основних вирішених прикладних проблем слід відмітити:

- Створення фактично нової методики спікання, що дає змогу отримувати алмазні композити твердофазним способом в інтервалі температур 1900-2300 °С та тисків 9-10 ГПа. Створена методика, що містить ноу-хау може бути використано для отримання інших надтвердих композитів за екстремальних p, T - параметрів.

- Встановлення впливу режимів механоактивації, а також хімічної природи зв'язок та температури спікання на загальний фазовий склад, суб- і

мікроструктуру, фізико-механічні і експлуатаційні характеристики ріжучих пластин нового покоління на базі кубічного нітриду бору, які представлені групою BL.

- Експериментально досліджено поведінку створених ріжучих пластин під час їх нагрівання на повітрі, що імітує процеси високошвидкісної обробки в тому числі за температур в зоні різання 1000 °C та вище. Визначено взаємозв'язок між природою надтвердої матриці, хімічною природою наповнювача та термостійкістю отриманого композиту.

- Розроблені основні методики та оригінальні технологічні схеми отримання високоякісних керамічних пластин в системах cBN-TiC-VN-Al, cBN-TiC-ZrN-Al які є ефективними під час точіння загартованих до 62 HRC нержавіючих сталей по типу AISI 316L та суперсплаву Inconel 718.

- Вивчено фізико-хімічні процеси як твердофазного, так і рідкофазного спікання в системах алмазна матриця – жароміцні подвійні карбіди перехідних металів, що призвело до створення термостійкої кераміки із модулем Юнга 800 ГПа та вище. Одночасно в алмазовмісних системах зведено до мінімуму обвальну графітизацію на стиках зерен.

- Досліджено закономірності між природою активуючих добавок, а саме титану і кремнію параметрами спікання в апаратах високого тиску та технічними характеристиками надтвердої інструментальної двошарової кераміки типу алмазних твердосплавних пластин.

- створено основи для промислового впровадження розроблених композитів та розроблено технологічний ланцюжок операцій, який можна реалізувати на сучасних заводах із виготовлення надтвердої кераміки.

Наукові результати та значні методичні досягнення мають первинну наукову новизну і дозволяють зробити висновок про важливість представлених в дисертації результатів для розвитку сучасного прикладного матеріалознавства в галузі інструментальної кераміки.

Розроблені при виконанні дисертаційної роботи принципи і методи керування процесом НРНТ спікання як cBN керамо-матричних, так і

алмазовмісних композитів дозволили визначити наукові засади створення технології промислового виробництва інструментальної кераміки нового покоління та вказати на перспективність використання альтернативних не традиційних зв'язок алмазу та кубічного нітриду бору.

Необхідно особливо підкреслити, що для досягнення результату під час виконання роботи використано набір сучасних методів діагностики та атестації надтвердої кераміки, а саме оцифрований рентгено-фазовий аналіз із залученням останніх кристалографічних баз даних, просвічуюча та скануюча електрона мікроскопія високої роздільної здатності та зйомка в режимах фазового контрасту, автоматизована система вимірювання твердості за Вікерсом та ультразвукова дефектоскопія.

В дисертаційній роботі загалом об'єднано результати наукових досліджень, що були виконані автором одноосібно, а також разом з іншими співробітниками ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, КНУ імені Тараса Шевченка (кафедра фізики металів, фізичного факультету), Інститутом металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАНУ, Кафедри інженерної механіки Лундського університету (Швеція). Представлена до захисту дисертаційна робота складається з анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку літератури з 213 найменуванням і 7 додатків. Загальний обсяг дисертації: 368 сторінки тексту, включаючи 277 рисунків та 67 таблиць. Графічний матеріал подано у високій якості та має відповідні посилання у тексті. Основні матеріали дисертаційної роботи повною мірою викладено у 39 наукових роботах, 25 статтях у наукових фахових виданнях (20 входять до міжнародних наукометричних баз), 8 тезах доповідей та 2 промислових патентах Євросоюзу.

Отримані під час виконання роботи результати науково обґрунтовані і фактично є науковими засадами керованого формування нової надтвердої інструментальної кераміки із високою термостійкістю для сучасної оброблювальної промисловості.

Наукова новизна складається із 8 пунктів та охоплює як cBN- кераміку так і алмазовмісні матеріали, окремо слід виділити дослідження твердих розчинів, що формуються під час спікання кубічного нітриду бору так зв'язок; даному напрямку присвячено 4 розділ і як зазначено у новизні це є рушійною силою створення керамо-матричних композитів інструментального призначення. Наукова новизна охоплює всі основні науково-технічні та технологічні досягнення роботи та містить елементи ноу-хау.

Висновки, що складаються із 9 позицій в цілому досить повно узагальнюють представлений матеріал включно із багатьма технологічними деталями, також базові положення та висновки дисертації повністю відповідають матеріалам, що приведені автором в авторефераті.

Кандидатська дисертація захищена автором у 2005 році були присвячена іншому типу надтвердих матеріалів і її результати не були використані під час виконання даного дослідження.

Недоліки роботи та зауваження.

1. У літературному огляді (розділ 1.4) досить докладно висвітлено матеріали із високим вмістом кубічного нітриду бора хоча в роботі вони не фігурують. В розділі 1.5 наведено літературні дані щодо обробки сплаву Inonel 718, однак не повною мірою розкрито чому автор приділив увагу саму даній марці сталі.

2. У розділі 2 на рис. 2.1, 2.2, 2.7а, 2.11а відсутні масштабні мітки хоча на них зображені технологічні деталі апаратів високого тиску в тому числі такі які пропонується використовувати в промислових масштабах. Якщо це технологічне ноу хау то необхідно навести відповідне посилання у тексті.

3. У п 2.4 не вказана чистота та домішковий склад вихідних речовин, особливо це стосується карбідів та нітридів перехідних металів. Багато із цих сполук мають широку зону гомогенності і відрізняються наявністю модифікацій. Також необхідно було б навести походження

нестехіометричних подвійний карбідів які не є комерційними продуктами і виготовлені в лабораторних умовах.

4. Недостатньо повно наведена методика визначення термостійкості отриманих композитів, у п. 2.7 не має даних про взаємодію між досліджувальним зразком та матеріалом тигля під час ДТА аналізу, хоча це може деякою мірою спотворювати отримані результати.

5. У розділі 3 на рисунках де зображені дані XRD- аналізу отриманих керамік у багатьох випадках додатково наведені табличні дані із кутами дифракції та інтенсивностями, що як на мене є зайвою технічною інформацією яка перенавантажує текст самої дисертації.

6. Діаграми стану які наведені на початку всіх підрозділів 3 мають літературне походження та побудовані за звичайного тиску, хоча відомо, що значна частина високоплавких карбідів та нітридів має фази високого тиску, а також їх температури плавлення та характер перитектичних реакцій залежить від тиску, особливо коли це стосується значень у гігапаскалі.

7. Для отримання кераміки на базі cBN в технологічному процесі приготування шихти в усіх випадках використовується пудра Al в кількості 5 об. %. В роботі не наведено порівняльних результатів із експериментами без цієї технологічної добавки і чим саме обумовлена саме така її кількість. Як відомо алюміній в дрібнодисперсному стані досить легко окислюється і це може суттєво знижувати гарантійний термін зберігання шихти.

8. В роботі не наведено фізико-механічних характеристик твердих розчинів, які утворюються під час формування cBN-керамік, також не зрозуміло наскільки такі важливі характеристики як модуль Юнга та ліній коефіцієнт термічного розширення різняться для основної фази зв'язки – наповнювача та твердих розчинів що утворилися на їх основі. Також в роботі не наведено результати теплопровідності отриманих композитів.

9. У розділі 6 рис. 6.9 повністю повторює рис. 2.6, хоча можна було б зробити лише відповідне посилання. Також у п 6.2 не наведено дані щодо взаємодії підсилюючих тиск PCBN вставок із матеріалом контейнера і

наскільки виправданим є використання такої високовартісної НРНТ технології для спікання алмазних полікристалічних композитів.

10. Не надано чіткої інформації щодо контактної взаємодії між алмазними зернами та подвійними карбідами які використовуються в якості активаторів спікання, фактично відсутні дані просвічуючої електронної мікроскопії та локального рентгено-спектрального аналізу. Також це стосується аналізу міжзерених границь алмаз-алмаз.

11. Відсутні дані щодо прорахунку собівартості отриманої керамічної продукції, та порівняння із собівартістю відомих світових торгових марок, хоча автор заявляє про можливе промислове впровадження.

12. В тексті дисертації завелика кількість англomовних скорочень: SEM-зображення, XRD-аналіз, STEM-зображення, V_Bmax характеристика, DSC-аналіз та ін., що деякою мірою ускладнює сприйняття матеріалу.

Зазначені вище недоліки та приведені зауваження не зменшують загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи, її результати є вагомим внеском в розвиток прикладного матеріалознавства керамічних надтвердих матеріалів інструментального призначення.

Вважаю, що представлена до захисту дисертаційна робота Д.А. Стратійчука є повністю закінченим науковим дослідженням, виконана на високому практичному рівні, має вагому науково-прикладну цінність. Розглянута дисертація містить наукові засади, реалізація яких забезпечує вирішення проблеми створення високоефективної термостійкої ріжучої кераміки для сучасної оброблювальної промисловості конвеєрні лінії якої здатні працювати у повністю автоматичному режимі. За актуальністю теми, науковою новизною, повнотою виконання і достовірністю результатів робота відповідає вимогам пунктів 9, 10 та 12 постанови Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 року (зі змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015 та № 567 від 27.07.2016). Враховуючи вищесказане, вважаю, що автор дисертації, Денис СТРАТІЙЧУК, заслуговує на присудження йому наукового

ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 –
"матеріалознавство".

Академік НАН України,

Петро ЛОБОДА

доктор технічних наук,

професор кафедри високотемпературних

матеріалів та порошкової металургії

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ.

Підпис Петра Лободи
завбри
Членський секретар
КМІ ім. Ігоря Сікорського

В. Холєвко

Валерія Холєвко