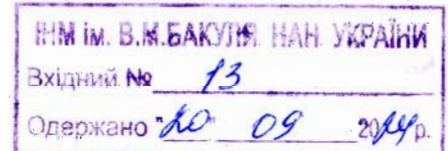


ВІДГУК

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», представленій на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – «матеріалознавство»

Активний розвиток машинобудування висуває підвищені вимоги до інструментальних матеріалів, серед яких значне місце посідають надтверді полікристалічні матеріали на основі кубічного нітриду бору та алмазу. До моменту відкриття процесів штучного синтезу мікропорошків алмазу та кубічного нітриду бору, інструменти для металообробки, обробки каменю, буріння свердловин тощо, виготовляли або із загартованих сталей, або із різноманітних керметів по типу твердих сплавів. Одним із основних недоліків цих матеріалів була низька працездатність, особливо в умовах високошвидкісної обробки, коли загартовані сталі зазнавали температурного відпалу, а кермети втрачали міцність або піддавалися підвищеному зносу ріжучої кромки за рахунок мікросколювання. Значним проривом в оброблювальній промисловості стала розроблення інструментів на базі cBN та $C_{\text{алм}}$, які почали виробляти як у вигляді мікропорошків, так і керамічних продуктів різної конфігурації. Кераміка на основі алмазу доволі ефективна при обробці деревини, пластику, кольорових металів, а також каменеобробці, особливо під час буріння свердловин, в той час як надтверді композити, що містять кубічний нітрид бору, знаходять застосування при металообробці сталей, до яких входять елементи підгрупи заліза. Необхідність підвищення продуктивності праці змушує шукати більш швидкі способи обробки, не втрачаючи при цьому класу точності оброблювальної поверхні та якості отриманого виробу. Сучасні верстати здатні проводити обробку пластику, алюмінію, кольорових сплавів, легованих сталей на швидкостях 500-1000 м/хв. Пошук шляхів підвищення працездатності як cBN-, так і алмазного інструменту пов'язаний із підвищенням його міцності,



термостійкості та/або хімічній інертності по відношенню до оброблювального матеріалу. Один із способів вирішення проблеми полягає у застосуванні нових типів хімічних зв'язок, що здатні сформувати із cBN та $C_{алм.}$ однорідну надтверду кераміку інструментального призначення з підвищеною продуктивністю. Тому вивчення фізико-хімічних закономірностей формування cBN- або $C_{алм.}$ керамічних матеріалів, встановлення взаємозв'язку між вихідним складом, умовами термобаричного спікання та їх фізико-технічними і експлуатаційними характеристиками є актуальною проблемою сучасного матеріалознавства.

Дисертаційна роботи присвячена створенню наукових засад керування мікроструктурним станом, фізико-технічними, термічними та експлуатаційними характеристиками термостійких надтвердих композитів інструментального призначення на базі cBN та $C_{алм.}$, спечених в умовах їх термодинамічної стабільності із використанням в якості зв'язок тугоплавких сполук перехідних 3d-5d металів. Це свідчить про домінування в роботі ознак і принципів матеріалознавства, і її можна кваліфікувати за спеціальністю 05.02.01 – «матеріалознавство».

Дисертаційна робота містить 449 сторінки машинописного тексту та складається із вступу, анотації, шести розділів, загальних висновків та 7 додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено у 39 наукових роботах, а технологічна частина та ноу-хау представлені розширеними промисловими патентами Великобританії.

У першому розділі наведено основні відомості щодо кубічного нітриду бора, який є основою cBN-матеріалів, викладено технологічну еволюцію створення надтвердих матеріалів від монофазної cBN-кераміки до високонаповнених керамо-матричних композитів. Показано залежність між продуктивністю cBN-кераміки та вмістом кубічного нітриду бору в матриці та доведено перспективність використання саме VL-композитів для високошвидкісної обробки загартованих високолегованих нержавіючих сталей, а також нікелевих суперсплавів.

У другому розділі наведено методи отримання надтвердих матеріалів, що розробляються, із використанням техніки високого тиску. Подано основні

параметри сучасного НРНТ обладнання, модернізованого апарату високого тиску (АВТ) типу «тороїд-30», його функціональні вузли та технологічні можливості. Наведено схеми комірок високого тиску із детальним описом всіх елементів. Окремо розглянуто калібрування комірки за тиском із використанням матеріалів, що мають чітко визначені електрофізичні залежності електроопору від тиску.

У третьому розділі розглянуто процеси створення керамічних матеріалів VI-групи на базі кубічного нітриду бору та тугоплавких сполук перехідних металів. Описано технологічний ланцюг створення керамоматричних композитів в системах cBN–(карбіди та силіциди 3d-5d металів)–Al за співвідношення компонентів 60:35:5 % об. В якості наповнювача cBN-матриці використано такі тугоплавкі сполуки як TiC, TiCN, NbC, VC, ZrC, Cr₃C₂, TaC, Mo₂C, HfC, та подвійний карбід Ti₄WC₅. Спикання було проведено при температурах від 1600 до 2400°C в р,Т-умовах термодинамічної стабільності кубічного нітриду бора. Жароміцні дисиліциди MoSi₂, WSi₂, VSi₂, CrSi₂ використано з метою підвищення термостійкості матеріалу. Визначено термічні та експлуатаційні характеристики керамоматричних композитів на основі cBN.

За даними рентгено-фазового аналізу розглянутих систем встановлено, що внаслідок хімічної взаємодії із cBN утворюються відповідні бориди *d*-елементу, а домішка Al виступає як поглинач залишкового кисню в системі, а також дозволяє проводити процес за участю рідкої фази. Пудра алюмінію, що вступає у взаємодію із фазою cBN, утворює незначну кількість боридів алюмінію та фазу AlN, за аналогією із процесами, які відбуваються під час формування високонаповнених за cBN композитів, отриманих у бінарній рідкофазній системі cBN-Al.

Показано, що процеси окиснення керамо-матричних композитів в системах cBN-карбіди-Al та cBN-дисиліциди-Al на повітрі мають місце до 1170°C, а границя їх термічної стійкості визначається термостійкістю кубічного нітриду бора та слабо залежить від природи наповнювача cBN матриці.

У четвертому розділі розглянуто процеси формування та експлуатаційні характеристики високоефективних ріжучих cBN-пластин VL-групи.

Встановлено, що спікання в карбонітридних системах протікає із формуванням твердих розчинів по типу $(Ti_x, Zr_{1-x})(C, N)$ та $(Ti_x, V_{1-x})(C, N)$, а також голчастого дибориду титану, який особливо виразно кристалізується в системі cBN-TiC-ZrN-Al. Алюміній в кераміці представлено в вигляді Al_2O_3 , який зосереджено на границях зерен карбідів та нітридів у вигляді наноскупчень розміром 200-400 нм.

Доведено, що під час НРНТ спікання в системах cBN-NbN- Al_2O_3 -Al, cBN-VN- Al_2O_3 -Al, cBN-HfN- Al_2O_3 -Al формування оксинітридних твердих розчинів дозволяє створити інструментальну ріжучу кераміку, яка є особливо ефективною під час високошвидкісної ($v_c=420$ м/хв) металообробки нержавіючої сталі AISE 316 L та нікелевого суперсплаву Inconel 718.

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.

Показано, що в умовах НРНТ спікання твердофазна взаємодія компонентів шихти cBN- MeN -Al веде до формування пересичених азотом нітридів $MeN_{1+\delta}$, а взаємодія компонентів шихти cBN- MeC -Al при певних умовах спікання веде до формування твердих розчинів $(Me, Al)(C, N)$. Встановлено, що кристалічну структуру фаз $MeN_{1+\delta}$ та $(Me, Al)(C, N)$ можна описати в рамках моделі модифікованої структури типу NaCl.

У шостому розділі розглянуто вплив зв'язок (активаторів спікання), а саме високоплавких карбідів перехідних металів, на формування алмазовмісних надтвердих матеріалів.

Доведено, що твердофазне спікання в системах $C_{алм.}$ -подвійні карбіди $3d-5d$ металів доцільно проводити в комірках високого тиску із ефектом мультиплікації за тиском при значеннях p, T -параметрів не нижче: тиск 9-9,5 ГПа, температура 2100-2300°C. В той же час рідкофазне спікання під час просоченням кремнієм шихти складу $C_{алм.}$ -подвійні карбіди d -металів здійснене за тиску не вище 7,7 ГПа в температурному інтервалі 1800-2000°C,

що дозволило сформувати безпористі термостійкі надтверді матеріали, що на 90 % складаються із алмазних зерен. Отримані матеріали є високомодульною інструментальною керамікою із термостійкістю на повітрі 1250°C.

Що стосується дослідно-промислової апробації, в роботі представлено розроблені автором оригінальні технологічні методики високотемпературного спікання надтвердих керамічних матеріалів інструментального призначення, зокрема композитів на базі cBN та алмазовмісної кераміки, які можуть бути реалізовані на сучасному керамічному виробництві. Продемонстровано результати стендових випробувань дослідно-промислової партії cBN-композитів, показано, що кераміки отримані в системах cBN-TiC-ZrN-Al та cBN-TiC-VN-Al, є ефективними під час обробки високонаповненого Ni-сплаву ЖС6У-ВИ. Проведено порівняльні випробування працездатності cBN-композитів на кафедрі інженерної механіки Лундського університету (Швеція) та в компанії ElemSix De Beers Group (Великобританія). Автором отримано європейські патентні права на спосіб виготовлення промислової партії ріжучих пластин створених у оксинітридних (cBN-NbN-Al₂O₃-Al, cBN-VN-Al₂O₃-Al, cBN-HfN-Al₂O₃-Al) та карбонітридних (cBN-TiC-ZrN-Al, cBN-TiC-VN-Al) системах. Продемонстровано високу ефективність досліджених систем під час високошвидкісного точіння нержавіючої сталі Caldie (Uddeholm AB) та нікелевого суперсплаву Inconel 718. Запропонована інструментальна ріжуча кераміка за своєю ефективністю може конкурувати в металооброблювальній галузі з такими відомими матеріалами, як CBN100 та CBN170.

Зауваження до тексту дисертації:

- 1) На мою думку, не досить вдалими є формулювання 4 пункту наукової новизни: «Вперше показано, що рушійною силою формування високоефективних ріжучих пластин групи BL в системах cBN-TiC-VN-Al, cBN-TiC-ZrN-Al є утворення твердих розчинів заміщення по типу (Ti_xV_{1-x})(C,N) або (Ti_xZr_{1-x})(C,N), боридів d-металів та наноскупчень α-Al₂O₃, а отримана в такий спосіб надтверда кераміка за працездатністю на 80 % перевищує існуючі світові аналоги». Термін «рушійна сила»

зазвичай відноситься до фізичних механізмів формування функціональних або конструкційних матеріалів, а не виробів із них.

- 2) Розділ 2 описує процес калібрування комірки високого тиску як за термопарною методикою, так і за рахунок плавлення реперних металів. Однак в роботі не вказано, наскільки співпадають отримані дані для цих методів вимірювання температури, і який з них є більш достовірним.
- 3) Термін «міжзеренний простір», що застосовується при описанні мікроструктури, потребує додаткового пояснення, особливо в контексті його застосування до високощільних матеріалів із закритою пористістю, консолідованих в умовах дії високих температур та тисків.
- 4) При аналізі фазового складу композиту системи $cBN-Cr_3C_2-Al$ зустрічаються суперечливі твердження. На стор. 159 автор пише, що «в задачу дослідження не входило вивчення процесів фазоутворення побічних продуктів твердофазних реакцій, оскільки вони фактично не впливають на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики ріжучої кераміки», в той час як на наступній сторінці стверджується, що «Формування нових фаз, звісно, відображається на фізико-механічних характеристиках, і, як показує практика, не завжди в позитивну сторону...».
- 5) Із тексту дисертації не зовсім зрозумілі загальні принципи вибору типу та концентрації домішок та зв'язок, що використовуються при синтезі композитних надтвердих матеріалів інструментального призначення.
- 6) На сторінці 170 помилково стверджується, що «усадка під час спікання матеріалу становить 147%», що не має фізичного сенсу із урахуванням визначення терміну «усадка».
- 7) На мою думку, в роботі недостатньо розглянуто вплив складу композитних матеріалів на закономірності формування, фізичні властивості та експлуатаційні характеристики надтвердих матеріалів на основі cBN . Чи можна передбачити, яким чином зміняться фізичні властивості досліджених матеріалів при варіюванні хімічного складу керамо-матричного композиту?

- 8) На рентгенограмах композитних матеріалів, що розробляються, спостерігається суттєве уширення дифракційних ліній після високотемпературного спікання під високим тиском, що може свідчити про формування наноструктурного стану в процесі консолідації. Однак, в дисертаційній роботі не наводяться дані щодо розмірів областей когерентного розсіювання (розмірів кристалітів) та величин мікронапруг жодного з отриманих матеріалів.
- 9) Список використаних джерел оформлений із використанням різних стилів цитування.
- 10) В роботі наявні чисельні граматичні та пунктуаційні помилки, наприклад, на стор. 72 замість терміну «літальний апарат» використовується термін «летальний апарат».
- 11) Дисертаційна роботи добре опублікована, матеріали викладено у 39 наукових працях. Нажаль, серед 25 статей за матеріалами дисертації лише 1 опублікована в журналі, що належить до квартилю Q1 (Journal of the European Ceramic Society).

Висловлені вище зауваження не зменшують загального позитивного враження від роботи. Результати дисертації опубліковано у 39 наукових роботах, з них 25 статей у наукових фахових виданнях, 8 тез доповідей, 2 патенти ЕУ та 4 праці, що додатково відображають основні результати роботи. Такий кількісний доробок можна вважати достатнім для рівня докторської дисертації. Робота пройшла обов'язкову на сьогодні процедуру перевірки на плагіат, співпадіння або схожість з інтернет ресурсами та базами даними становить 6,25 %. Дисертація є завершеною науковою працею, яку виконано на високому науковому рівні з використанням сучасних методів дослідження: вона містить великій і надійний об'єм експериментальних результатів. Справжньою окрасою роботи є високий рівень технологічного гатунку розробок до практичного використання, про що свідчать акти випробування отриманих матеріалів від Lund University (м. Лунд, Швеція), Element SiX (Великобританія), ДП «Івченко Прогрес» (м. Запоріжжя), ПП «Інструмент-сервіс» (м. Вінниця). Це стало можливим у тому числі завдяки виконанню проєкту Program Horizon 2020 «Next generation of

superhard non-CRM materials and solutions in tooling – Flintstone2020». Автореферат дисертації повністю відображає її зміст та містить основні наукові положення.

Вирішення наукової проблеми створення наукових засад із керуванням мікроструктурним станом, фізико-технічними, термічними та експлуатаційними характеристиками термостійких надтвердих композитів інструментального призначення на базі cBN та $C_{алм.}$, спечених в умовах їх термодинамічної стабільності із використанням в якості зв'язок тугоплавких сполук перехідних 3d-5d металів, оригінальність результатів, що отримані, науковий рівень проведених досліджень, актуальність теми, наукова та практична цінність дисертаційної роботи «Наукові засади створення термостійких надтвердих композитів інструментального призначення із зв'язками на основі тугоплавких сполук перехідних металів» повністю відповідають вимогам пп. 9, 10 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013 р. щодо докторських дисертацій, а її автор СТРАТІЙЧУК Денис Анатолійович заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – «матеріалознавство».

Завідувач відділу кристалічних матеріалів
складних сполук Інституту монокристалів
НАН України,
доктор технічних наук, професор

 Роман ЯВЕЦЬКИЙ

Підпис Явецького Р.П. засвідчую
Вчений секретар Інституту монокристалів
НАН України
кандидат фізико-математичних наук



Костянтин КУЛИК