

Відгук

офіційного опонента на дисертацію
**ТИМОШЕНКА ЯРОСЛАВА ГРИГОРОВИЧА “Особливості взаємодії
нанорозмірного карбіду кремнію з оксидом заліза при термічному
синтезі високодисперсних модифікаторів для отримання композитів з
керамічною та металевою матрицею”**, представлену на здобуття наукового
ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – Порошкова
металургія і композиційні матеріали

Актуальність теми дисертації

В сучасній науці і техніці все більше застосування знаходять порошкові нанокompозити та нанотехнології. Їх застосування дозволяє створювати унікальні матеріали та вироби з них з властивостями, які не можливо або важко отримати з використанням композитів з більш грубо дисперсних порошків. Це унікальний набір таких властивостей як підвищена твердість, зносостійкість, високі антифрикційні властивості, низька тепло- та електропровідність, каталітичні властивості та багато інших спеціальних властивостей. Використання нанодисперсних вихідних порошків та застосування нанотехнологій виготовлення виробів з них розробки фізико-хімічних, термодинамічних та технологічних основ цих процесів, які мають свої особливості у порівнянні з процесами отримання виробів з більш грубо дисперсних вихідних порошків.

У цьому відношенні є показовими досліджувані в роботі Тимошенко Я.Г. процеси відновлення оксидів заліза карбідом кремнію за участю нанодисперсних порошків та отримання нанодисперсних продуктів відновлення, що відкриває унікальні можливості створення матеріалів та виробів з них. Тому проведення робіт по встановленню наукових та технологічних основ отримання нових матеріалів з використанням нанодисперсних композиційних порошків є досить своєчасним. Враховуючи це робота Тимошенко Я.Г. направлена на композитів з керамічною та металевою матрицею з використанням високодисперсних модифікаторів, які отримуються при взаємодії оксидів заліза та карбіду кремнію, є досить актуальною.

Підтвердженням актуальності дисертаційної роботи Тимошенко Я.Г. є також те, що вона виконувалась у межах науково-дослідних державних бюджетних тем та проектів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Це тема 0110U000139 “Дисперсні

порошкові лігатури, утворені шляхом відновлення оксидів металів нанодисперсним порошком твердого розчину вуглецю в карбіді кремнію та їх роль в структуроутворенні перспективних керамік та металевих композитів”, № державної реєстрації 0110U000139, (2010–2012 pp.); тема 0113U000480 ”Розробка високодисперсних композиційних керамічних матеріалів для металевих матриць, зварних швів, наплавов та склокераміки, що сприяють реалізації високої ступені зміцнення в умовах як швидкісного, так і повільного затвердіння, а також холодної та гарячої пластичної деформації”, № державної реєстрації 0113U000480, (2013–2015 pp.).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність і новизна

Обґрунтування основних результатів та висновків дисертаційної роботи проведено з необхідною повнотою на основі аналізу експериментального матеріалу, одержаного з використанням сучасного обладнання, застосуванням сучасних експериментальних методів та методик, включаючи металографічний, електронно-мікроскопічний, рентгенофазовий аналізи, комплексний аналіз структури та властивостей отримуваних матеріалів, використанням фундаментальних законів хімії, фізики твердого тіла, термодинаміки металургійних процесів, порошкової металургії.

У цілому одержані в роботі наукові положення, висновки та рекомендації достовірні, що підтверджується, зокрема, промисловими випробуваннями ливарних виробів отриманих з використанням розроблених при виконанні роботи модифікаторів в нанодисперсному стані.

Останні показують, що використання розроблених в роботі матеріалів та рекомендації по їх застосуванню дозволяють отримувати вироби з підвищеними триботехнічними характеристиками в умовах сухого тертя у присутності абразивів.

Кожен розділ роботи закінчується висновками, формулюванням наукових положень та практичних рекомендацій, що в певній мірі обґрунтовані.

Новизна досліджень та отриманих результатів

Виходячи з актуальності задачі, дисертант поставив за мету дослідити закономірності взаємодії дисперсних порошків оксидів заліза та карбіду кремнію, вивчити фазовий склад та структуру продуктів взаємодії та їх вплив на формування структури та властивостей композиційних матеріалів за їх

участю. Відповідно до цього досліджено вплив складу вихідної шихти та умов взаємодії її складових на формування фазового складу та його структури.

Встановлено вплив складу порошкового продукту взаємодії на процеси отримання та структуру і властивості композиційних матеріалів на основі оксиду алюмінію та заліза за його участю.

При цьому науковою новизною є те, що в роботі було встановлена залежність фазового складу продукту взаємодії від умов взаємодії. Відновлення оксидів заліза супроводжується утворенням фаз вторинного карбіду кремнію, силіцидів, оксиду та оксинітриду кремнію і карбідів заліза. Склад останніх залежить від середовища відновлення.

Встановлений механізм формування композитів з матрицею на основі оксиду алюмінію легованого високодисперсними продуктами взаємодії оксидів заліза з карбідом кремнію з підвищеними механічними характеристиками. Останнє зумовлюється тим, що при спіканні відбувається часткове розчинення компонентів і формуванням однорідної структури твердого розчину та утворенням фаз стішовіту, оксиду та нітриду заліза а також трансформацією гексагональної структури оксиду алюмінію у кубічну модифікацію $(AlN)_x \cdot (Al_2O_3)_{1-x}$.

Вперше встановлено, що формування високих показників міцності композиційних матеріалів на основі заліза легованого високодисперсними порошковими продуктами відновлення оксиду заліза нанорозмірним карбідом кремнію можливе за рахунок реалізації в кінцевому матеріалі структури нанорозмірного перліту. Розкрито механізм та умови формування такої структури.

Значення результатів роботи для науки і практики

Результати роботи мають суттєве наукове та практичне значення. В науковому плані в роботі отримано розвиток наукового підходу до розробки нових матеріалів, при якому вибір вихідних матеріалів та їх кількість відбувається не емпіричним шляхом, а на основі розуміння закономірностей формування структури та фазового складу та їх взаємозв'язку з необхідним комплексом властивостей створюваних матеріалів. Останнє дозволяє створювати матеріали з наперед заданими властивостями.

У практичному плані у процесі виконання роботи розроблений склад лігатур, які можуть використовуватись при створенні зносостійких композиційних матеріалів на основі заліза та інструментальних матеріалів з кераміки на основі оксиду алюмінію. Експериментально та промисловими

випробуваннями встановлено, що композиційні матеріали на основі металевої матриці з використанням розроблених в роботі лігатур є конкурентоздатними по відношенню до промислових листових, арматурних сталей марок СтЗсп, Ст5сп, В500С та інших.

Композиційні матеріали на основі оксиду алюмінію з оптимальними складом та структурою встановленими в роботі мають перспективу виготовлення з них лезового інструменту підвищеної зносостійкості, призначеного для обробки загартованих легованих сталей.

Повнота опублікованих результатів дисертації

За темою дисертаційної роботи Тимошенко Я.Г. опублікував 14 наукових праць, в тому числі 5 статей у провідних фахових виданнях України, з яких 2 статті у журналах, що індексуються у міжнародних наукометричних базах даних та 9 тез доповідей на науково-технічних конференціях.

Зміст автореферату в основному відображає основні результати, положення й підсумкові висновки і відповідає змісту дисертаційній роботі.

Оцінка змісту роботи

Дисертаційна робота Тимошенка Я.Г. складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку цитованих джерел з 167 найменувань та додатку. Роботу викладено на 215 сторінках, що включає 188 сторінок основного тексту, 55 таблиць та 41 рисунок.

У вступі автор визначив актуальність досліджень по розвитку теоретичних та технологічних основ створення композиційних матеріалів з керамічною та металевою матрицею леговою високодисперсними порошками оксидних і карбідних систем. Сформульовано мету та завдання роботи, вказано методи, об'єкт та предмет дослідження, а також обґрунтовано наукову новизну передбачуваних результатів та їх практичну цінність, вказано особистий внесок автора, наведені дані щодо апробації роботи та кількості публікацій, а також описано структуру та обсяг дисертації.

У першому розділі автором виконано аналіз досліджень викладених в літературних джерелах в області отримання композиційних матеріалів з металевою та керамічною матрицею використанням у якості вихідних матеріалів нанодисперсних порошоків оксидів заліза, карбідів, нітридів та їх композитів.

Виходячи з передбачуваним використанням в роботі для створення нових композиційних матеріалів оксидів заліза та карбїду кремнію розглянуто особливості їх будови та деякі властивості. Наведені методи отримання вихідної сировини – нанодисперсного порошку карбїду кремнію, оксидів заліза у вигляді червоного пігменту та спеченого концентрат залізної руди (СКЗР).

Проведено аналіз літературних даних по взаємодії карбїду кремнію з металами та їх оксидами з точки зору його використання як відновника. Розглянуті можливі реакції та утворення нових сполук. При цьому розглядаються особливості цих процесів у випадку застосування як вихідних матеріалів ультра тонких та нанодисперсних порошоків.

В першому розділі також розглядаються дані про отримання керамічних та металевих композиційних матеріалів, можливість покращення їх властивостей за рахунок дисперсного зміцнення та легування карбїдами та силіцидами. Звертається увага на те, що в літературі обмежені дані про використання високодисперсних порошкових матеріалів (лігатур) на основі карбїдів і силіцидів металів, які отримують шляхом взаємодії оксиду заліза або збагаченої залізної руди з карбїдом кремнію.

У наслідок викладеного вище автор робить висновок, що дослідження закономірностей формування фазового складу та властивостей продуктів взаємодії нанорозмірного карбїду кремнію з оксидами заліза а також розробка керамічних та металевих композитів за їх участю є актуальним як з наукової та практичної точки зору.

У другому розділі висвітлюються методики проведення досліджень та контролю фізико-механічних властивостей вихідних продуктів, напівпродуктів та кінцевих матеріалів.

Надається характеристика вихідним матеріалам, приводиться технологічна схема отримання високодисперсного порошкового продукту взаємодії карбїду кремнію з оксидами заліза різного походження. Розглянуті методи розмелювання вихідної сировини, формування порошкових сумішей з нанодисперсних порошоків карбїду кремнію та оксидів заліза та їх термічної обробки, розмелювання продуктів взаємодії.

Для вивчення структури та фазового складу матеріалів застосовувався оптичний та електронний мікроскопи, дифрактометр “ДРОН-УМ1”. Наведені методики визначення твердості матеріалів відповідно до ДСТУ ISO 6507-1:2007, міцності зерен на роздавлювання, міцності композитів під час одновісного розтягування та одновісного стиснення. Випробування міцності під час одновісного розтягування на установці «UTM-100» з підготовкою зразків згідно ДСТУ 10002-1:2006 стискання проведено згідно з ГОСТ 473.6-

81, а міцності під час згинання згідно з ГОСТ 473.8-81. Критичний коефіцієнт інтенсивності напружень K_{IC} оцінювали згідно з ISO 23146:2012.

Використані методики дослідження відповідають сучасному рівню, що може свідчити про достовірність отриманих результатів.

У третьому розділі викладені результати дослідження процесів взаємодії оксидів заліза і карбіду кремнію в дисперсному стані. Наведені результати дослідження впливу умов взаємодії на фазовий склад та властивості отримуваних порошкових продуктів.

Приводяться результати дослідження процесів отримання нанодисперсного порошку з залізорудного концентрату розмелюванням у кульовому млині. Вказані умови розмелювання, які дозволяють отримувати порошки з розміром 100 нм.

Викладені також умови отримання вихідних сумішей з карбіду кремнію і оксидів заліза. Вказується, що при змішуванні порошків відбувається їх додаткове подрібнення і отримання гомогенних сумішей з середнім розміром частинок 70 нм.

Наведені результати термодинамічного оцінювання можливих реакцій при взаємодії карбіду кремнію та оксидів заліза. Показана можливість проходження реакцій наслідком яких можливе утворення сполук за участю кремнію, заліза, кисню, азоту.

Проведені дослідження процесів взаємодії вихідних компонентів підтвердили висновки зроблені автором передбачення про можливість утворення багатофазного продукту. Проведені дослідження фазового складу та рентгеноструктурних досліджень показали наявність у кінцевому продукті таких фазових складових як SiC, SiO₂, β-Si₃N₄, Si₂N₂O, Fe₂Si, Fe₅Si₃, Fe₃Si, α-Fe, Fe₃O₄, Fe₃C, Fe₂SiO₄, (FeSi₂)O₄.

В розділі викладаються результати дослідження, які показують, що на фазовий склад кінцевого продукту впливають умови взаємодії (температура та середовище), а також якісний та кількісний склад вихідної шихти, приводяться міркування дисертанта щодо процесів, які відбуваються при взаємодії та фазоутворення в досліджуваних системах.

Наведені результати дослідження процесів отримання порошків з продуктів взаємодії шляхом їх подрібнення в кульовому млині та їх обговорення. Стверджується, що на розмір частинок поряд кінетичними факторами переважно впливає склад вихідної шихти.

У четвертому розділі викладені результати дослідження процесів отримання керамічних композиційних матеріалів за участю отриманих в роботі продуктів взаємодії карбіду кремнію з оксидами заліза і матрицею на основі оксиду алюмінію. При цьому вивчався вплив вмісту кількості

легувальної добавки та умов отримання композиту при спіканні вихідних пресовок в середовищі аргону та наступною гарячою деформацією на структуру, фазовий склад та властивості отриманих композитів. Показана наявність усадки та зменшення маси зразків при спіканні, які залежать від складу вихідної шихти та виду легувальної добавки.

Встановлено, що в композитах з керамічною матрицею на основі Al_2O_3 та синтезованої лігатури домінуючою є фаза $\alpha-Al_2O_3$. Також присутні фази $\sigma-Al_2O_3$ кубічної модифікації, карбіду кремнію та оксиду заліза. Зростання масової частки лігатури до 15 % призводить до появи силіциду, нітриду заліза, а також стішовіту.

Приводяться результати вивчення твердості та тріщиностійкості отриманої кераміки, які показують їх залежність від складу та умов отримання. Найвищі показники твердості та тріщиностійкості для композитів з використанням продукту взаємодії карбіду кремнію та оксиду заліза (пігменту) мають місце при вмісті останнього 10%. При використанні іншої лігатури її вміст практично не впливає на твердість та тріщиностійкість отриманих композитів. Показано, що гаряча деформація композитів після їх спікання сприяє підвищенню їх твердості.

В розділі також викладені результати дослідження стійкості отриманої кераміки при точінні сталі ШХ15, які показують її залежність від складу композиції та умов отримання. Найвищі результати стійкості мають місце при вмісті в композиті легувальної добавки у кількості 15%. Наведені міркування автора щодо механізму зношування. Результати досліджень показують, що розроблена кераміка має більшу стійкість при точінні високолегованої сталі ніж Силініт Р.

У п'ятому розділі наведені результати дослідження процесів отримання, структуроутворення та вивчення механічних властивостей композитів на основі заліза легованого порошковим продуктом взаємодії карбіду кремнію з оксидами заліза. Викладені результати вивчення впливу вмісту легувальної добавки та умов отримання композиту на його структуру, фазовий склад та властивості. Показано, що отримані матеріали характеризуються дисперсною перлітною структурою.

Показана присутність трьох фаз: $\alpha-Fe$, Fe_3C та FeC . Карбіди заліза Fe_3C та FeC знаходяться у нанокристалічному стані.

Викладені результати дослідження механічних характеристик отриманих сплавів залежно від кількості легувальних добавок, їх походження та виду післякристалізаційної обробки (відпалу, загартування, гарячої та холодної обробки).

Показано, що введення лігатури у вигляді високодисперсних

порошкових композитів у сплави на основі заліза сприяють підвищенню показників їх границі плинності на 87 % (до 480 МПа), границі міцності на 81 % (до 715 МПа) та твердості на 14 % (до 2,4 ГПа) у порівнянні з цими характеристиками для плавленого порошку заліза ($\sigma_{0,2} = 257$ МПа, $\sigma_b = 394$ МПа, $HV_{0,2} = 2,1$ ГПа). Значення модуля пружності отриманих композитів становить 205–209 ГПа.

Встановлена зміна механічних характеристик залежно від виду обробки сплавів та вмісту і виду легувальної добавки.

В розділі викладені міркування дисертанта щодо природи та механізму впливу складу сплаву та його обробки на формування їх властивостей.

Зміна вмісту лігатури у межах 1–5 % та загартування отриманих композитів суттєво не впливає на їх механічні характеристики.

По дисертаційній роботі можна висловити наступні зауваження:

1. В літературному огляді наводяться дані (технологія отримання червоного пігменту оксиду заліза, котунів збагаченої руди заліза, їх використання в металургії та інше), які у подальшому не використовуються при поясненні отриманих результатів, виборі вихідних матеріалів і т.п. Достатньо було зробити посилання на відомі дані.
2. При розрахунку адитивної густини вихідних складових і продуктів взаємодії не враховуються (відсутні в роботі) вихідні дані щодо густини багатьох складових, які входять до складу порошків червоного пігменту заліза, котунів та продуктів взаємодії (стор. 49, табл. 3,8 і 3,9).
3. У висновках до розділу 2 дисертації вказується, що технологічна схема наведена на рисунку 2.2. розроблена в роботі. Але дані про розробку технологічної схеми в роботі відсутні. Мабуть йде мова про запропоновану схему.
4. В роботі (стор. 52) вказується, що для розмелювання використовувались кульки з твердого сплаву циліндричної форми !? діаметром 10 мм і вагою 11 г. Але навіть якщо кульки мають кулясту (сферичну) форму при густині твердого сплаву близько 15 г/см^3 вона при діаметрі 10 мм не може мати вагу меншу за 25 г. Це є суттєвим при встановленні режиму розмелювання в кульовому млині необхідного для розмелювання конкретного матеріалу.
5. Не обґрунтовуються режими розмелювання продуктів взаємодії карбиду кремнію з оксидами заліза.

6. В роботі вказується, що вміст за масою фазових складових у продуктах взаємодії проводилось за результатами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу. Не зовсім ясно що визначалось за результатами рентгеноструктурного аналізу. В роботі приводяться тільки кінцеві результати фазового аналізу та вмісту фаз без приведення типових рентгенограм, що є не доказовим. Бажано було б привести типові рентгенограми.
7. З тексту дисертації не ясно з яких міркувань виходили при виборі температурних та кінетичних режимів термічної обробки у вакуумі та середовищі аргону. У випадку проведення термічної обробки за різних температур не можна (важко) робити висновки про вплив середовища на формування структури та фазового складу продуктів взаємодії.
8. В роботі не розглядаються механізми відновлення та взаємодії між складовими у відповідності до сучасних уявлень про ці процеси.
9. Зроблений висновок в роботі, що при взаємодії карбиду кремнію з оксидами заліза можуть відбуватись реакції 3.6, 3.7, 3.8 вступає у протиріччя з сучасними уявленнями про відновлення оксидів металів вуглецем та вуглець вміщуючими газами і є бездоказовим. В умовах вакууму та проточного аргону досягнення необхідного парціального тиску газу-відновника згідно константи рівноваги реакції у середовищі відновлення малоймовірне. Також малоймовірне виникнення молекулярного режиму дифузії газу відновника по поровим каналам за такого розміру частинок вихідних порошків.
10. При поясненні результатів дослідження по визначенню вагових змін при взаємодії компонентів (стор. 82) вказується про можливість адсорбції (абсорбції ?) води на поверхні частинок оксиду кремнію у кількості 3,5%. Звідки ця вода береться у роботі не пояснюється.
11. Ствердження про можливість проходження реакцій 3.16 і 3.17 є бездоказовим, так як можливість досягнення необхідного парціального тиску СО в умовах термічної обробки є проблематичним.
12. З тексту дисертаційної роботи (стор. 101) не пояснюється який взаємозв'язок має питома поверхня з утворенням металоподібних гранул при відновленні.
13. В роботі не надається пояснень чому дисперсність продуктів розмелювання продуктів взаємодії «залежить від вмісту первинного нанорозмірного SiC у початковій суміші, так і вторинного SiC у синтезованих продуктах» (стор. 104).

14. Не розкрито механізми спікання кераміки та формування її структури з розміром зерен у декілька мікрон при використанні як вихідного матеріалу нанорозмірного порошку оксиду алюмінію.
15. В роботі вказується, що для створення композицій на основі заліза вихідні матеріали плавляться повністю. Не надається пояснень як у цьому випадку розмір вихідних порошків лігатури впливає на формування дрібнозернистої структури матеріалу.

Загальні висновки стосовно дисертації

Висловлені зауваження суттєво не знижують наукове та практичне значення роботи у цілому. Вважаю, що дисертаційна робота Тимошенка Я.Г. “Особливості взаємодії нанорозмірного карбіду кремнію з оксидом заліза при термічному синтезі високодисперсних модифікаторів для отримання композитів з керамічною та металевою матрицею”, за обсягом експериментальних даних, актуальністю та науковою новизною і практичною цінністю отриманих результатів відповідає вимогам пунктів 9, 11 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника” до кандидатських дисертацій, а її автор – Тимошенко Я.Г. заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – Порошкова металургія і композиційні матеріали.

Офіційний опонент,
професор кафедри “Високотемпературних
матеріалів та порошкової металургії”,
Національного технічного університету України
“Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського”

к.т.н., проф.

А.М. Степанчук

Підпис проф. Степанчука А.М. засвідчую:

Вчений секретар

Національного технічного університету України
“Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського”,

канд. філ. наук, доцент



А.А. Мельниченко