

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Гнатенко Ірини Олександрівни

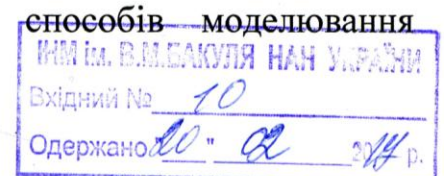
На тему

**«Удосконалення методу оцінювання стану карбідного скелета
вольфрамових твердих сплавів і визначення впливу технологічних
факторів на нього»**

поданої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство

Кермети систем $WC-Co$ і $WC-Ni$, відомі як вольфрамові тверді сплави (далі ВТС), з огляду на їх універсальність та високий рівень фізико-механічних та експлуатаційних властивостей у даний час продовжують користуватись найбільшим (порівняно із іншими металокерамічними композитами на основі тугоплавких сполук) попитом для машинобудування, металообробки, нафтогазової промисловості та інших споріднених галузей. При цьому попит на продукцію з ВТС не падає, навіть зважаючи на наростання дефіцитності вольфраму та нерівномірності розподілу його запасів в світі (~ 50 % світових запасів вольфраму зосереджено в КНР). Причиною такого високого попиту на вироби з ВТС є практично повна відсутність безвольфрамових аналогів із достатнім рівнем властивостей та універсальності. Для наведених матеріалів характерною особливістю є високий рівень кореляції між параметрами мікроструктури та експлуатаційними властивостями, тому введення нових інформативних структурних характеристик для ВТС є важливою науково-практичною задачею.

Аналіз останніх публікацій показує, що існування карбідного скелета у ВТС є доведеним фактом. Однак, чіткої класифікації найбільш характерних типів міжзеренних контактів $WC-WC$ та умов їх виникнення у даний час немає. Це суттєво ускладнює уявлення про просторову будову карбідного скелета, що обмежує застосування сучасних



структури ВТС (наприклад методом скінчених елементів) для прогнозування їх властивостей, а також ускладнює визначення їх нових областей використання. Вирішення вказаної проблеми найбільш раціонально проводити шляхом представлення карбідного скелета у вигляді об'ємного просторового утворення та вивчення його морфології шляхом поєднання методів металографічного, електронномікроскопічного та дюрOMETричного аналізів із подальшою інтерпретацією отриманих даних з позицій сучасної стереометричної металографії. Такий підхід відкриває можливість встановлення нових кількісних параметрів мікроструктури, які більш тісно корелюють із фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками ВТС.

З огляду на вищенаведене рецензована робота, яка присвячена розробленню удосконаленої методики визначення міжкарбідних границь скелетів ВТС, їх класифікації та способів цілеспрямованого впливу на їх характеристики, без сумніву, є **актуальною**. Крім цього, актуальність роботи підтверджується її виконанням в рамках ряду науково-дослідних бюджетних тем Інституту надтвердих матеріалів НАНУ.

У **першому розділі** проведено критичний аналіз розвитку уявлень про карбідний скелет ВТС, починаючи із 1923 р. Враховуючи дискусії щодо принципової можливості існування карбідного скелета, які мали місце у 1950-1970 роках важливою позитивною особливістю огляду літературних даних щодо розвитку уявлень про карбідний скелет ВТС є представлення підрозділу 1.1 у хронологічній послідовності. Узагальнення літературних даних проведено автором у п. 1.2, щодо механізму формування мікроструктури ВТС при рідкофазовому спіканні дало можливість вдало встановити основні його стадії та чітко визначити температурно-часовий діапазон формування карбідного скелета залежно від дисперсності та кількості вихідних компонентів. Аналіз впливу параметрів мікроструктури ВТС на рівень механічних та експлуатаційних параметрів, проведений у п. 1.3-1.4, показав, що границі міцності під час згинання та стискання і

тріщиностійкість ВТС достатньо тісно корелюють (при інших рівних умовах) зі значеннями суміжності (C_{WC}) та питомої міжфазної поверхні WC/Co ($S_v^{WC/Co}$). Таким чином, визначення C_{WC} та $S_v^{WC/Co}$ з метою прогнозування експлуатаційних властивостей виробів з ВТС є достатньо обґрунтованим. На основі систематизації даних огляду автором дисертації основну увагу було сфокусовано на механізмах формування, причинах виникнення і будові міжкарбідних границь, а також їх впливу на стан карбідного скелета в цілому. Виходячи із цього, було запропоновано гіпотезу про послідовність перегрупування карбідних частинок при спіканні, а також мету та задачі дослідження.

Другий розділ містить інформацію про елементний склад вихідних матеріалів для виготовлення ВТС, а також методики визначення властивостей ВТС. Детальний опис технології виготовлення твердосплавних зразків для аналізу наведений автором, а також методики дослідження мікроструктури ВТС є підставами оцінки результатів досліджень із високим рівнем достовірності. До особливостей, які відрізняють наведену у роботі методику від стандартних можна віднести також і те, що загальноприйняті методи встановлення взаємозв'язку : структура-властивості логічно доповнені дюрOMETричним та топографічним аналізом контактів $WC-WC$. Крім того, використання сучасного програмного забезпечення для аналізу структури ВТС (*Image Profile*) дозволило розширити можливості мікроскопічного аналізу та виявити нові характеристики границь зерен на основі детального встановлення особливостей їх взаємного розташування.

У **третьому** розділі запропоновано феноменологічний підхід для аналізу процесу формування карбідного скелета ВТС, який базується на використанні принципу розмірної та орієнтаційної відповідності із урахуванням особливостей будови кристалічної ґратки WC . Це дозволило автору роботи ввести нову характеристику – хімічну відповідність та, на основі кристалографічних параметрів WC провести кількісний аналіз

ймовірності виникнення при спіканні міжкарбідних контактів різного типу для чистого WC. Проведення модельних розрахунків (п. 3.1) із урахуванням теорії дислокацій наближає їх результати до умов, які виникають у реальних умовах на технологічній операції розмелу порошку WC та проявляються при спіканні зразків з нього. Основні положення запропонованого підходу та твердження щодо утворення контактів між активними центрами та ідеальними кристалографічними площинами WC не суперечать загальноприйнятим уявленням про механізм спікання у твердій фазі, висвітленим у роботах Я. Є. Гегузіна, Я. І. Френкеля, В. А. Івенсена, Б. Я. Пінеса, П. С. Кислого та ін., що є додатковим аргументом адекватності запропонованої моделі. Її використання дозволяє встановлювати зв'язок між домінуючими типами міжкарбідних границь та міцнісними характеристиками скелета. На основі ряду проведених теоретичних узагальнень в цьому підрозділі роботи автору вдалось дати обґрунтоване результатами сучасних експериментальних досліджень та містке тлумачення терміну “карбідний скелет”, яке може бути використано для інших типів металокерамічних композитів із схожою будовою.

У п. 3.2 отримані результати феноменологічного аналізу використані для системи WC-Co. Це дало підстави виділити ряд основних факторів, які впливають на характеристики карбідного скелета при підготовці сумішей, формуванні заготовок та на різних стадіях рідкофазового спікання. Серед них акцентовано приділено увагу тим, рівень впливу яких може бути регульований зміною технології виготовлення ВТС. До них згідно з п. 3.3 відносяться: температура та тривалість ізотермічних витримок поблизу лінії евтектичного перетворення; термічна та термомеханічна обробка спечених виробів; дисперсність і форма частинок; компонентний та фракційний склад шихти; рівень та характер зміни тиску при спіканні. Загальною особливістю виділених автором технологічних параметрів є те, що їх зміна веде до суттєвого відхилення

стану системи *WC-Co* від рівноважних умов, що у свою чергу, дає можливість цілеспрямовано змінювати структурні характеристики карбідного скелета і, відповідно, експлуатаційні властивості *ВТС*.

Четвертий розділ дисертації присвячено розробці способів для кількісної оцінки границь різних типів. Її пропонується проводити шляхом використання запатентованої автором методики розрахунку коефіцієнту суміжності, яка базується на підходах стереометричної металографії запропонованих С. А. Салтиковим. У п. 4.1-4.2 враховуючи різну чутливість міжкарбідних границь до дії хімічних реагентів експериментальним шляхом було встановлено оптимальну для *ВТС* послідовність та тривалість травлення. Використання на першій стадії травлення розчину хлорного заліза, а на другій - реактиву Мураками із тривалістю 30 с. та 3-4 хв. відповідно, дало можливість отримати високоякісні знімки структури із виразними міжкарбідними границями трьох типів. Шляхом аналізу знімків із використанням сучасного програмного забезпечення вдалося виміряти їх ширину та провести достатньо чітку класифікацію та відрізнити від границь *WC-Co*. Отримані результати металографічного аналізу підтверджуються дослідженнями, проведеними із застосуванням електронної мікроскопії, зокрема із вивченням характеру розорієнтації зерен та дюрOMETричними вимірюваннями, наведеними у п. 4.3.- 4.4. У п. 4.5 запропоновано запатентовану автором формулу для визначення суміжності для границь різних типів, у яку входить величина їх питомого числа перетинів, яка може бути виміряна методом січних при використанні комп'ютерних програмних пакетів аналізу зображень, таких як *JMicroVision*. Для підвищення точності розрахунків було експериментально визначено мінімально необхідну кількість полів зору (5) та аналітично визначено похибки вимірювань.

З метою безпосереднього вивчення карбідного скелета після видалення з *ВТС* зв'язки було розроблено методику її видалення шляхом

витравлювання у розчинах соляної кислоти. Експериментально визначені оптимальні режими вилучення Co та отримання на зразках *ВТС* пористого карбідного шару товщиною $\sim 200-300$ мкм. Слід відзначити, що такі результати можуть бути корисними також при процесах паяння *ВТС* легкоплавкими припоями або створення на їх поверхнях поверхневих шарів із спеціальними властивостями, наприклад антифрикційних, корозійностійких та ін. методом просочування.

Розроблений у п. 4.6 спосіб приготування шліфів із *ВТС*, поверхневий шар яких є карбідним скелетом, передбачає введення нового стереометричного параметру – коефіцієнту стабільності скелетів, що може бути додатковим критерієм для оцінки експлуатаційних властивостей *ВТС*.

У п'ятому розділі встановлено вплив технологічних параметрів на стереологічні параметри скелетів *ВТС* різного складу і, відповідно на їх експлуатаційні характеристики. Вивчення стану скелетів *ВТС* після видалення зв'язки шляхом кип'ятіння у розчині соляної кислоти (п. 5.1) показує, що характер розподілу зерен за розмірами є практично ідентичним розподілу у сплавах зі зв'язкою. Це дало підстави для вивчення карбідного скелета шляхом металографічного аналізу лише протравлених зразків *ВТС*, без видалення зв'язки, та визначення їх стереометричних характеристик. Серед них найбільш інформативними є суміжність та кількість контактів різних типів. Для забезпечення відтворюваності результатів автором роботи було розроблено технологічну інструкцію (наведена у Додатку В). Розглядаючи вплив технологічних параметрів (п. 5.2-5.5) на стан карбідного скелета, було виявлено певні закономірності:

- при зростанні вмісту кобальту у сплавах суміжність та кількість усіх типів міжкарбідних границь зменшується, особливо інтенсивно ця тенденція проявляється для границь, що сильно травляться;

- серед досліджених добавок карбідів перехідних металів (VC , TaC та Cr_3C_2) найбільший вплив на карбідний скелет сплаву ВК8 має карбід хрому, його наявність призводить до суттєвого зменшення розмірів зерен та одночасного збільшення загальної кількості міжкарбідних контактів та контактів, що сильно травляться. Карбіди ванадію та танталу сприяють подрібненню зерна та зниженню значення суміжності для контактів із повною хімічною, орієнтаційною та розмірною невідповідністю;

- прикладання напружень розтягу та стиску, а також вантажу під час спікання веде до суттєвого збільшення коефіцієнту суміжності та кількості контактів із повною невідповідністю порівняно із вільним спіканням. При цьому кількість та суміжність контактів із ідеальною та проміжною відповідністю зменшується;

Леговані карбідами BTC зі зміненим станом карбідного скелета були використані для виготовлення матриць апаратів високого тиску. Результати експлуатаційних досліджень показують, що найвищу стійкість демонструють BTC леговані карбідами ванадію і танталу. При цьому її значення корелює зі значеннями суміжності границь із повною хімічною, орієнтаційною та розмірною невідповідністю. В той же час чіткої кореляції між значеннями стереологічних параметрів та міцністю під час згинання та стискання не спостерігається. Таким чином, вказані характеристики більш повно характеризують втомну міцність BTC .

Наукова новизна дисертації І. О. Гнатенко не викликає сумнівів та полягає у:

1. Конкретизації поняття **карбідний скелет**, сформульованого на основі феноменологічного аналізу та комплексу експериментальних досліджень, результати яких свідчать про те, що карбідний скелет металокерамічних матеріалів на основі тугоплавких карбідів представляє собою просторову ферму зі зв'язуючими ланками випадкової довжини, складеними з частинок тугоплавкої фази, кристалічні ґратки яких стохастично орієнтовані одна відносно одної, що зумовлює формування між

частинками границь з різним ступенем орієнтаційної, розмірної і хімічної відповідності.

2. Встановленні трьох типів міжкарбідних границь для системи *BTC WC-Co* та *WC-Ni* із вмістом металевої фази до 32-ох відсотків за масою, а також методів кількісної оцінки їх характеристик шляхом металографічних досліджень, результати яких інтерпретуються методами стереологічного аналізу із високою точністю.

3. Встановленні впливу кількості зв'язки *BTC* на характер формування їх карбідного скелета, який дозволяє цілеспрямовано регулювати кількість міжкарбідних контактів із повною орієнтаційною, розмірною та хімічною невідповідністю шляхом зміни вмісту кобальту у діапазоні від 6 до 25 відсотків за масою.

4. Визначенні співвідношення суміжності скелетів із вилученою зв'язкою до скелетів *BTC* після травлення, що дозволило ввести поняття коефіцієнту стабільності, який становить для сплавів ВК6 і ВК8 –95-100 %, для сплавів ВК10 і ВК15 –85-95 %, ВК20 – 60-70 %, ВК32 – 40-50 %.

5. Встановленні закономірностей впливу статичних навантажень розтягу та стиску при спіканні на кількість границь *WC-WC* з ідеальною та проміжною відповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток.

6. Виявленню впливу тиску власної ваги при спіканні довгомірних виробів за різних температур керметів системи карбід вольфраму-нікель на кількість границь із повною невідповідністю кристалічних ґраток, яке дозволило зменшити їх кількість на 20 відсотків.

Отримані у роботі результати і розроблена технологічна інструкція були успішно апробовані та впроваджені на підприємствах для контролю якості *BTC*, що підтверджує **практичну цінність** проведених досліджень.

Узагальнення результатів дисертаційної роботи І. О. Гнатенко показує, що проведені наукові дослідження характеризуються обґрунтованістю сформульованих теоретичних положень, науковою новизною та практичною цінністю. Такі результати було отримано шляхом вдалого поєднання

феноменологічного підходу і сучасних методів аналізу взаємозв'язку між параметрами мікроструктури та властивостями. Наведені у роботі висновки та зміст автореферату повністю відображає суть основних науково-практичних результатів.

За результатами дисертаційної роботи було опубліковано 12 праць із них 5 статей у фахових виданнях, 1 у журналі, що входить у базу даних *Scopus*, 1 патент на винахід та 5 тез доповідей.

Попри загальну позитивну оцінку дисертації слід вказати на те, що до роботи є ряд **зауважень**:

1. Узагальнення, проведені на основі аналізу літератури (розділ 1) у п. 1.6 щодо послідовності перегрупування частинок тугоплавкої фази у присутності металевого розплаву, не в повній мірі відображають специфіку формування структури металокерамічних композитів на основі карбіду вольфраму, оскільки не охоплюють випадки де взаємна розчинність компонентів практично відсутня, наприклад система $WC-Cu (Ag)$, а також системи де проходить інтенсивна хімічна взаємодія із утворенням нових фаз, наприклад $WC-Fe$. Це обмежує застосування наведених положень системами із високою розчинністю зі сторони металевої фази та наявністю евтектик із високим ~ 20 відсотків по масі вмістом металевого компоненту (системи $WC-Co$, $WC-Ni$).

2. Методика досліджень, наведена у другому розділі, містить результати експериментальних досліджень, що не відповідають структурі роботи. Наприклад, картини Кікучі наведені вже для досліджуваного в роботі сплаву. Окрім цього, запропонований метод визначення твердості з використанням твердоміру ТК-2 по шкалі А, не є достатньо обґрунтованим, оскільки специфіка досліджень передбачає високу чутливість властивостей до зміни морфологічних параметрів карбідного скелета, твердість було б більш доцільно вимірювати за Вікерсом при навантаженнях вище 10 кг.

3. Наведені дисертантом у третьому розділі твердження про те, що карбід вольфраму є найбільш пластичним серед карбідів перехідних металів

є сумнівним (карбіди хрому, та нестехіометричні кубічні карбіди інших перехідних металів IV-VI групи періодичної системи елементів характеризуються високим рівнем пластичності). Також суперечливим є твердження про те, що карбід вольфраму не розчиняє легуючі елементи, оскільки наприклад, карбіди хрому та вольфраму мають тенденцію до утворення складних фаз впровадження (W, Cr)C. Подібний характер взаємодії можливий також для ванадію та танталу.

4. Дослідження мікроструктури, які наведені у третьому розділі варто було б доповнити аналізом проходження тріщин від індентора Вікерса по міжзернових границях в тілі сплаву. У цьому випадку тріщина, яка проходить через структурні складові може відігравати роль уявної січної на шляху якої можна проводити розрахунок кількості зруйнованих контактів із різним ступенем відповідності граней карбідної фази. Такий аналіз дає можливість провести якісну оцінку міцності міжкарбідних границь різних типів та більш глибоко розуміти механізм руйнування карбідного скелета.

5. Не зовсім зрозумілою є наведена у четвертому розділі методика визначення контактів із ідеальною відповідністю методами металографії із використанням теореми Вульфа, оскільки у площині шліфа такі типи міжкарбідних контактів можуть сприйматись неоднозначно залежно від кваліфікації дослідника.

6. Отримані дисертантом залежності, які описують зв'язок між стереологічними параметрами карбідного скелета, а саме суміжності контактів із повною невідповідністю та стійкості матриць слід було б доповнити розрахунком значень коефіцієнтів кореляції, які дали б можливість судити про ступінь впливу характеристик карбідного скелета на властивості *ВТС*.

Незважаючи на зауваження вважаю, що дисертаційна робота І. О. Гнатенко є завершеним науковим дослідженням, у якому отримано нові обґрунтовані науково-практичні результати, спрямовані на вирішення актуальних проблем матеріалознавства, які на основі встановлення впливу

технологічних факторів на стереологічні характеристики вольфрамових твердих сплавів дозволяють суттєво підвищити експлуатаційні властивості вольфрамових твердих сплавів за умов циклічних навантажень.

На підставі вищенаведеного вважаю, що дисертаційна робота «Удосконалення методу оцінювання стану карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів і визначення впливу технологічних факторів на нього», є закінченою науково-дослідною роботою, відповідає вимогам п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. із змінами, затвердженими постановою Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р. щодо кандидатських дисертацій., а її автор Гнатенко Ірина Олександрівна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – "Матеріалознавство".

Офіційний опонент
доцент кафедри зварювання конструкцій
та відновлення деталей машин,
Івано-Франківського національного
технічного університету нафти і газу,
кандидат технічних наук



Pris

П. М. Присяжнюк

Підпис(и)	<i>Pris</i>
посаду	<i>П. М. Присяжнюк</i>
Вченої секретар ІФНУГ	<i>15.02.2017 р.</i>