

ВІДГУК

офіційного опонента **Лободи Петра Івановича**
на дисертацію **Згалат-Лозинського Остапа Броніславовича**
«Структурутворення та формування властивостей зносостійких композиційних наноматеріалів на основі нітридних фаз із застосуванням технологій електроспікання», представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали

I. Актуальність теми дисертації.

Композиційні триботехнічні матеріали широко застосовуються в багатьох галузях народного господарства. Однією із найважливіших проблем матеріалознавства в конструюванні нових чи відновленні тих, що вже експлуатуються видів техніки є вибір матеріалів для пар тертя в залежності від умов функціонування. Використання керамічних нанокомпозитів суттєво розширяє область використання зносостійких матеріалів, дозволяє підбирати пари тертя з мінімальним зносом, що істотно підвищує ресурс роботи машин і механізмів. Перспективною сферою застосування наноструктурних композиційних матеріалів є виготовлення керамічних і гібридних підшипників. Дослідження, проведені упродовж останніх десятиліть, показали, що нанокристалічні матеріали мають комплекс корисних фізико-механічних, електричних і триботехнічних властивостей, які іноді в рази перевищують аналогічні параметри для кераміки з субмікронним та більшим розміром зерен. Використання новітніх керамічних матеріалів з розміром зерен менш ніж 100 нм та можливістю заліковування дефектів поверхні, які утворюються впродовж експлуатації пар тертя дасть можливість підвищити ресурс роботи деталей та механізмів, що застосовують керамічні та гібридні підшипники, які працюють у важких умовах абразивного зношування у 2-3 рази. Впровадження нових підходів до консолідації нанокераміки, на основі методів контролю швидкості ущільнення, в комплексі з використанням сучасного промислового устаткування дозволяють прогнозувати швидке впровадження і випуск виробів на основі тугоплавких нанокомпозитів різного функціонального призначення. Тому тема дисертації є актуальною і її результати мають важливе практичне значення.

Актуальність теми підтверджена також тим, що дослідження виконувались в рамках наукової тематики Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України у відповідності до науково-дослідних тем 0107U007170 «Дослідження умов формування наноструктурної кераміки на основі тугоплавких сполук під дією зовнішніх полів та активація нанопорошків мікрохвильовою термообробкою», 0107U002935 «Синтез композиційних порошків системи Ti-N-B-C-Si і вивчення закономірностей процесів електророзрядного спікання в поєднанні зі спіканням ковкою, формування границь зерен, міжфазних границь та створення кераміки з високими механічними властивостями»; 0103U006241 «Консолідовані наноструктурні матеріали на основі тугоплавких карбідів, нітридів і боридів»; 0110U005582 «Розроблення дослідно-промислових технологій виготовлення

наноструктурних інструментальних та зносостійких керамічних матеріалів на основі нітридних фаз», 0116U005020 «Інженерія наноструктурних матеріалів: енергоефективні технології для отримання новітньої кераміки»; та ряду міжнародних проектів НАТО «Наука заради миру», SfP 973529; УНТЦ №1836; ЦРДФ UE2-2434-KV-02; УНТЦ №4259.

2. Загальна характеристика роботи.

Дисертаційна робота повним обсягом 303 сторінки, в тому числі містить 129 рисунків, 21 таблицю, складається зі вступу, 6 розділів основної частини, висновків, списку використаних джерел із 234 найменувань, 6 додатків.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, розкрито суть і стан наукової проблеми, мету і задачі досліджень, наукову новизну і практичну цінність, обґрунтовано достовірність отриманих наукових результатів, наведені дані про публікації й апробацію роботи.

У **першому розділі** проаналізовано перспективні напрямки розвитку нових підходів до формування композиційних зносостійких наноматеріалів на основі тугоплавких сполук та сучасних методів синтезу і консолідації керамічних нанокомпозитів на основі тугоплавких сполук.

Аналіз технічної літератури вітчизняних і зарубіжних авторів довів, що нанокомпозиційні матеріали на основі нітриду кремнію є найбільш перспективними для розробки нового покоління зносостійкої кераміки, що може функціонувати за екстремальних умов впродовж довгого часу без суттєвих змін своїх характеристик. Але для досягнення високих функціональних характеристик зносостійких керамічних виробів потрібно вирішити ряд актуальних проблем - від розробки методів отримання композиційних нанопорошків до використання сучасних технологій консолідації, що дозволяють гарантовано отримувати щільні нанозеренні матеріали. Цей аналіз підтвердив актуальність теми і дав змогу автору обґрунтувати основні задачі досліджень в дисертаційній роботі.

У **другому розділі** приведено загальну методологію досліджень з формування зносостійких наноструктурованих композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук.

Розглянуто методики формування композиційних нанопорошків та наноструктур з видовженими фазовими складовими в системі нітрид кремнію - нітрид титану, а також методи введення вторинних фаз (Y_2O_3 , Al_2O_3) в *in-situ* композиційні нанопорошки $TiN - Si_3N_4$. Наведено методологію експериментів щодо надвисокочастотного (2,45 ГГц), іскро-плазмового спікання та спіканням без тиску, деформування нанокомпозитів на основі нітриду кремнію і композиту, зміцненого нановолокнами. Викладені основні методики дослідження механічних та триботехнічних властивостей композиційних матеріалів та визначення стійкості нанокераміки на основі нітриду кремнію в агресивному середовищі (луги, кислоти).

У **третьому розділі** виконано дослідження особливостей термохімічної обробки та консолідації нанопорошків тугоплавких нітридів в умовах надвисокочастотного мікрохвильового нагрівання (2,45 ГГц). Встановлено, що мікрохвильова термообробка за температури 300°C дозволяє очищувати

порошки нітриду кремнію від кисню та реалізувати процес насичення азотом нанопорошку Si_3N_4 .

На основі аналізу кінетики ущільнення нанокристалічного нітриду титану в мікрохвильовому полі визначено, що на початковій стадії мікрохвильового спікання, основним механізмом ущільнення є зернограничне проковзування. На основі проведених експериментів по консолідації нанокристалічних матеріалів на основі нітридних фаз в мікрохвильовому полі запропоновано формувати композиційні матеріали за моделлю «шахівниці». Розроблена модель була перевірена при мікрохвильовому спіканні нанокомпозитів в системі $\text{TiN-Si}_3\text{N}_4$, що дозволило отримати щільні композити з розміром зерен менш ніж 100 нм.

У **четвертому розділі** розроблені методики консолідації наноструктурних матеріалів методом іскро-плазмового спікання, а також розглянуто можливість отримання зносостійких нанокомпозитів шляхом механічного деформування.

Розроблено нелінійні режими консолідації нанокомпозитів на основі тугоплавких сполук іскро-плазмовим спіканням, що дозволяють впливати на формування структури матеріалу за допомогою контролю швидкості ущільнення через варіювання такими технологічними параметрами, як швидкість нагріву і тиск. Ефективність розроблених автором режимів перевірена при отриманні щільних керамічних нанокомпозитів на основі TiN - TiB_2 і $\text{TiN - Si}_3\text{N}_4$.

Запропоновано використовувати іскро-плазмові обладнання для проведення тестів на деформування керамічних нанокомпозитів на основі нітриду кремнію. Після тестів нанокомпозити зберігають дрібнозеренну структуру, а в композиті з нановолокон нітриду кремнію формується анізотропна структура.

У **п'ятому розділі** застосовано технології іскро-плазмового спікання та спікання з контрольованою швидкістю ущільнення для виготовлення наноструктурних зносостійких керамічних матеріалів на основі нітриду кремнію і нітриду титану в малих партіях.

Проведено комплексне дослідження нанокомпозитів на основі $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$, а також матеріалів, зміцнених волокнами Si_3N в парах з підшипниковою сталлю, твердим сплавом і подібною нанокерамікою. Визначено, що основою високих трибологічних характеристик нанокерамічних композитів на основі нітриду кремнію при їх тестуванні в режимах сухого тертя в парах з твердим сплавом і нанокерамікою являється формування трибошару, що складається з наночастинок.

Дослідження триботехнічних характеристик нанокомпозитів, отримуваних методами іскро-плазмового спікання та спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, в малих партіях показало високу відтворюваність результатів та перспективність промислового застосування даних технологій. А проведене дослідження корозійної стійкості нанокомпозитів на основі нітриду кремнію в концентрованих азотній, сірчаній кислотах та концентрованому розчині лугу дозволяє рекомендувати їх для роботи в агресивних середовищах.

У **шостому розділі** досліджено вплив «розмірного ефекту» на трибологічні властивості композиційних наноматеріалів на основі тугоплавких нітридів.

Виконано математичне моделювання зміни ступеня об'ємного зносу для керамічного матеріалу на основі нітриду титану.

Шляхом порівняння властивостей композитів, консолідованих традиційними методами та з застосуванням розроблених автором режимів і прийомів іскро-плазмового спікання, мікрохвильового спікання та спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, показано їх переваги для створення нового покоління зносостійкої нанокераміки.

Для визначення конкурентноздатності розроблених зносостійких нанокompозитів було проведено розрахунок орієнтовної вартості одиниці виробу з нанокompозиту та порівняння з продукцією, представленою на ринку України та країн близького зарубіжжя.

3. Оцінка наукової новизни, висновків і рекомендацій.

У роботі вирішена науково-практична проблема - розроблені наукові основи отримання композиційних зносостійких наноматеріалів на основі Si_3N_4 - TiN , які полягають в реалізації принципів мікроструктурного проектування та застосуванні нелінійних режимів консолідації в умовах іскро-плазмового та мікрохвильового спікання. Автором отримано наступні нові наукові результати:

- запропонована нова концепція формування композиційних нанопорошків з орієнтуванням на обраний подальший метод консолідації, яка вирішує проблему однорідного розподілу компонентів в матеріалі та дає можливість отримувати керамічні композити з розміром зерен менш ніж 100 нм;

- вперше запропоновано використання нановолокон на основі нітриду кремнію для отримання зносостійкої кераміки методом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення в присутності рідкої фази. При цьому було реалізовано принципи консолідації з контрольованою швидкістю ущільнення для отримання щільних нанокompозитів;

- вперше запропонований метод низькотемпературної термохімічної обробки в мікрохвильовому полі тугоплавких нітридів до консолідації. Використання даної термохімічної обробки дозволяє досягти високого ступеню уніфікації нанокристалічних порошоків шляхом їх деагломерації, очищення від небажаних домішок та азотування;

- вперше запропоновано технологічні принципи мікроструктурного проектування композиційних наноматеріалів для мікрохвильового спікання. Застосування автором формування композиційних керамічних матеріалів за типом «шахівниці» дозволило отримати мікрохвильовим спіканням об'ємні однорідні наноструктурні матеріали та композити, зміцнені видовженими наноструктурами на основі нанокристалічного нітриду титану та нітриду кремнію;

- розроблено наукові принципи оптимізації режиму іскро-плазмового спікання композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук шляхом застосування нелінійних режимів консолідації;

- вперше отримано зносостійкі керамічні композити з нанокристалічною та текстурованою структурами методом деформування кераміки на основі нітриду кремнію в іскро-плазмовому обладнанні.

Наведені результати дають підстави для позитивної оцінки загального рівня роботи.

4. Оцінка достовірності та обґрунтування основних положень дисертації.

Достовірність отриманих результатів досліджень забезпечена застосуванням експериментальних, розрахункових та аналітичних взаємодоповнюючих методів металографії, високотемпературної дилатометрії, термомеханічного аналізу, аналізу мікроструктури матеріалів із використанням просвічуючої і скануючої електронних мікроскопій та подальшого енергодисперсійного хімічного аналізу; визначення питомої поверхні вихідних порошків та одержаних пористих зразків методом теплової десорбції азоту, широким набором методів визначення фізико-механічних характеристик, проведенням експлуатаційних випробувань в умовах, наближених до виробничих, а також узгодженістю отриманих експериментальних даних з науковими результатами та положеннями. Проведеними дослідженнями встановлено закономірності формування структури і властивостей нанокристалічних триботехнічних композитів з композиційних нанопорошків тугоплавких нітридів. Перевірка основних наукових результатів роботи, що виконувалась експериментально з використанням сучасних методів дослідження і засобів вимірювання, підтверджує з достатньою для практики точністю справедливість висновків і рекомендацій автора. Це дозволяє вважати, що отримані результати досліджень дисертації є достатньо обґрунтованими і достовірними.

5. Практичне значення отриманих результатів.

Практична цінність роботи полягає у встановленні можливості застосування сучасних технологічних прийомів синтезу нанопорошків, їх термообробки та консолідації для отримання зносостійких композиційних матеріалів з суттєво покращеним комплексом механічних та триботехнічних характеристик.

Розроблена в роботі технологія формування композиційних наночастинок теплим хімічним синтезом була апробована в дослідно промисловому виробництві ТОВ «Нанотехцентр» та рекомендовано до впровадження для отримання композиційних порошкових матеріалів на основі нітриду кремнію та нітриду титану.

Зносостійкі керамічні нанокompозити на основі нітридних фаз, отримані автором у роботі, пройшли випробування на обладнанні (трибометр TRB) CSM Instruments (Швейцарія) згідно стандартів ASTM G99 та ASTM G 133, де показали високі триботехнічні властивості. За результатами випробувань нанокompозити на основі $TiN-Si_3N_4$ рекомендовані для виробництва компонентів керамічних та гібридних підшипників.

В цілому практичні результати дисертаційної роботи Згалат-Лозинського О.Б. мають перспективу подальшого впровадження на спеціалізованих підприємствах України з виробництва триботехнічних матеріалів, а також пропонуються для подальшого продовження цього напрямку досліджень в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України та включення результатів роботи до університетських курсів лекцій, які на сьогодні викладаються в НТУУ «КПІ» ім. Ігоря Сікорського.

Основні результати за матеріалами дисертації опубліковано 52 друкованих роботах, із яких 23 статті у виданнях, що входять до наукометричних баз, 1 колективна монографія, 2 патенти, 26 публікацій за матеріалами міжнародних конференцій.

Зміст автореферату відповідає змісту та основним положенням дисертації, яка написана на хорошому науково-технічному рівні зі значною кількістю ілюстративних матеріалів.

6. Зауваження до дисертації та автореферату.

1. В роботі основну увагу приділено дослідженню таких механічних властивостей матеріалу як твердість та зносостійкість, в той же час міцність композиту залишилась поза увагою.
2. На рисунках 5.12-5.14 потрібно було додатково вказати масштабну мітку, рис.1.2 містить написи в англійському оригінальному вигляді.
3. Має сенс продовжити дослідження в напрямку розробки зносостійких нанокompозитів на основі нітриду кремнію як перспективного матеріалу для отримання підшипників кочення.
4. Під час вибору зносостійких керамічних матеріалів для роботи в екстремальних умовах автором враховано лише матеріали на основі нітриду кремнію та нітриду титану (таблиця 1.2). Відсутність змістовного порівняння з іншими зносостійкими матеріалами, не дозволяє в повній мірі стверджувати, що саме розглянуті керамічні матеріали є найбільш перспективними для виготовлення зносостійких виробів.
5. В роботі автор часто опонує поняттями "слабкі" та "міцні" границі розділу (зерен), однак не дає чіткого розуміння їх суті.
6. Процес отримання гомогенної суміші яка б складалася з наночастинок одного порошку та нановолокон іншого є складним завданням. В роботі автор використав планетарний млин для отримання суміші порошків. Мікроструктура більшості зразків щільної кераміки, отриманої після спікання не дозволяє оцінити розподіл волокон в об'ємі матеріалу. Слід було б провести дослідження мікроструктури сумішей порошків на предмет цілісності волокон після гомогенізації та їх рівномірного розподілу для забезпечення формування бажаної структури щільної кераміки.
7. До властивостей щільної кераміки, які визначаються автором в роботі належить відносна густина. Більш того досить часто проводиться порівняння щільних матеріалів на предмет їх відносної густини. Слід зазначити, що визначення теоретичної густини композиційних матеріалів після ущільнення досить складна задача, оскільки потребує додаткових досліджень по встановленню кількісного фазового складу за умови що природа фази не змінюється, бо в іншому випадку необхідно визначати і сталу решітки.
8. В таблицях 3.4, 4.3, 5.2, 5.7 не зазначено похибку вимірювання тріщиностійкості керамічних матеріалів. Тому стверджувати, що саме зміцнення волокнами призводить до збільшення тріщиностійкості всього на $0,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ є не зовсім коректно, оскільки метод визначення

тріщиностійкості шляхом індентування має похибку, яка більша за приріст значення.

9. На рисунку 4.34 показана структура кераміки нч- Si_3N_4 . Формування голкоподібних зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ розміром мікрон і більше автор пояснює проходженням дифузійно контрольованого механізму перекристалізації через рідку фазу. Залишається не зрозумілим, яка фаза знаходиться в рідкому стані

10. У висновках до п'ятого розділу автор говорить про зміцнення волокнами Si_3N_4 , хоча вимірювання міцності не проводили, а отримані значення тріщиностійкості знаходяться в межах похибки експерименту.

11. В загальних висновках (пункт 8) вказано, що застосування апаратів ІПС перспективним для отримання виробів зі зміцнених нановолокнами композитів. Вважаю, що таке твердження не зовсім коректне оскільки автором використано лише один апарат ІПС і, більш, того в роботі не має чітких підтверджень ефекту зміцнення наановолокнами.

12. В роботі відсутнє чітке і змістовне порівняння отриманих результатів зі світовими виробниками зносостійких матеріалів, що не дозволяє сформулювати уявлення про практичне значення роботи.

13. В роботі відсутня таблиця 6.9, хоча автор робить на неї посилання в тексті

7. Заключна оцінка дисертаційної роботи.

Наведені зауваження не знижують загального високого рівня результатів досліджень і не змінюють позитивної оцінки роботи.

В цілому дисертаційна робота Згалат-Лозинського О.Б. є оригінальною завершеною науково-дослідницькою роботою, містить нові науково обгрунтовані результати, а саме - розробку наукових основ структуроутворення та формування триботехнічних властивостей композиційних наноматеріалів в процесах іскро-плазмового та мікрохвильового спікання. Результати роботи мають достатній обсяг апробації, публікацій і можуть бути впроваджені в учбовий процес і виробництво.

Дисертаційна робота Згалат-Лозинського О. Б. «Структуроутворення та формування властивостей зносостійких композиційних наноматеріалів на основі нітридних фаз із застосуванням технологій електроспікання», виконана на високому науково-технічному рівні, відповідає вимогам п. 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор, Згалат-Лозинський Остап Броніславович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали.

Докт. техн. наук, професор
член-кореспондент НАН України,
декан інженерно-фізичного факультету
Національного технічного університету
України КПІ ім. Сікорського



П.І. Лобода