

## **ВІДГУК**

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **Присяжнюка Павла Миколайовича**  
на тему «**Наукові основи формування зносоударотривких покриттів системи «високомарганцева сталь – тугоплавкі сполуки» електродуговим наплавленням**», яка подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю  
05.02.01 – матеріалознавство

### **1. Актуальність теми дисертації та відповідність спеціальності 05.02.01-матеріалознавство**

Ударно-абразивне зношування характерне для деталей машин і механізмів гірничої, металургійної, нафтогазової, переробної та багатьох інших галузей промисловості та сільського господарства. 90 % всіх деталей виходить з ладу за рахунок зношування, і тільки 10% - за рахунок руйнування. 40% сталі щорічно виробляється в світі для покриття втрат пов'язаних зі зношуванням та корозією. При цьому витрачаються енергетичні та трудові ресурси. Планета задихається від шкідливих викидів металургійних заводів.

Металеві сплави практично вичерпали свої можливості щодо кардинального збільшення термінів надійної експлуатації в умовах одночасної дії інтенсивного зношування, динамічних навантажень, корозії. Революційні зміни в захисті від зношування на сьогодні пов'язуються із створенням та широким практичним застосуванням матеріалів із порошків тугоплавких сполук і перш за все керамічних та металокерамічних композитів. Сьогодні створені нові класи керамічних армованих монокристалічними волокнами із тугоплавких сполук матеріали, які по міцності не поступаються а по твердості перевищують в десятки разів металеві. Але кераміка крихка, тому підвищення стійкості проти зношування досягається шляхом створення технологій виготовлення композитів з металевою матрицею наповнених зернами із тугоплавких сполук. Такий підхід дозволяє широко використовувати технології відновлення та зміцнення деталей шляхом наплавлення. Застосування порошкових електродів дає можливість в широких межах змінювати концентрацію зерен тугоплавких сполук та мікроструктуру в наплавленому матеріалі. Враховуючи термомеханічну сумісність основи і покриття для ефективної протидії зношуванню, поверхні деталей повинні характеризуватись водночас як ударною так і абразивною зносостійкістю. Для більшості серійних зносостійких сплавів, як, наприклад, високо хромистих, дані характеристики одночасно не можуть бути реалізовані, то актуальною є науково-прикладна проблема щодо розробленні нових систем легування сплавів для наплавлення, які подібно до карбідосталей, характеризуються композиційною структурою та забезпечують протидію ударним навантаженням за рахунок сталевій зв'язки та абразивному зношуванню за рахунок карбідної фази переважно

ізTiC. Для вирішення проблеми перспективними є високомарганцеві сталі, здатні до інтенсивного деформаційного зміцнення.

Враховуючи вище наведене, дисертація Присяжнюка П.М., присвячена розробленню наукових основ формування зносоударотривких покриттів системи «високомарганцева сталь - тугоплавкі сполуки» є, без сумніву, **актуальною**. Додатковим підтвердженням актуальності дисертаційної роботи є участь автора у виконанні держбюджетної тематики впродовж 2016-2024 р.р. в ролі виконавця, відповідального виконавця та керівника.

За спрямуванням дисертація Присяжнюка П.М. 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 на ряді підприємств та використанням результатів роботи у навчальному процесі.

У **першому розділі** дисертації викладається стан проблеми ударно-абразивного зношування виходячи із сучасних уявлень щодо механізмів зміцнення високомарганцевих сталей, методів моделювання їх структури та факторів що визначають ступінь деформаційного зміцнення. Наводиться аналіз характеру зношування деталей із високомарганцевих сталей в залежності від умов експлуатації. Порівняльний аналіз відомих серійних матеріалів для наплавлення на основі високомарганцевих сталей дозволив визначити тугоплавкі фази найбільш перспективні для легування.

На основі аналізу стану стану проблеми зношування в умовах абразивно-ударної взаємодії сформульована мета та завдання для вирішення науково-практичної проблеми дисертаційного дослідження.

**Другий розділ** присвячено вибору компонентного складу матеріалів для досліджень та методики виготовлення дослідних зразків у вигляді порошкових стрічок. Описано експериментальні методи визначення структури та властивостей наплавлених шарів, серед яких оптична та електронна мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська та мессбауерівська спектроскопія, рентгенівський фазовий аналіз, методи вимірювання макро- та мікротвердості, зносостійкості за різних схем контактно-ї взаємодії в умовах абразивного середовища. Наведено дані, щодо теоретичних методів визначення кристалічної

структури, механічних та термодинамічних властивостей, а також програмних засобів та алгоритмів розрахунків в рамках обчислювального експерименту.

У **третьому розділі** наведено результати теоретичних розрахунків, виконаних в рамках теорії функціоналу електронної густини для марганцевого аустеніту та тугоплавких сполук (карбідів системи Ti-Nb-Mo-V-Cзі структурою NaCl та тетрагональних боридів  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$  та  $\text{Mo}_2\text{MnV}_2$  просторової групи  $P4/mbm$ ). За результатами розрахункового експерименту запропонована модель кристалічної структури марганцевого аустеніту у вигляді надгратки із антиферомагнітним упорядкуванням складу  $\text{Fe}_{24}\text{Mn}_8\text{C}$ , використання якої дозволяє прогнозувати фізико-механічні властивості аустенітної фази із високою точністю. На основі порівняльного аналізу карбідів із еквімолярним вмістом металевих компонентів встановлено, що найбільш сприятливим поєднанням модулів пружності, твердості та пластичності характеризуються тверді розчини  $(\text{Ti},\text{Nb},\text{Mo})\text{C}$ . Встановлено для систем  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2 - \text{Mo}_2\text{MnV}_2$  взаємозв'язок між стабільністю твердих розчинів із підвищеною мікротвердістю та особливостями їх електронної будови.

В **четвертому розділі** систематизовано термодинамічні параметри та здійснено вибір моделей «конкуруючих» фаз, необхідних для розрахунку рівноважного фазового складу сплавів для наплавлення систем легування Fe-Mn-Ti-Nb-Mo-V-C-Si та Fe-Mn-Mo-V-C із використанням методики CALPHAD. Вперше встановлено термодинамічні параметри, які визначають розчинність Mn в TiC, NbC, MoC та  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$ , а також енергію формування фази  $\text{Mo}_2\text{MnV}_2$ . Це розширило базу термодинамічних функцій сплавів для наплавлення на основі високомарганцевої сталі і дозволило прогнозувати фазовий склад сплавів у температурно - концентраційних діапазонах, характерних для нанесення покриттів. Також розраховано термічний цикл наплавлення та характер проходження дифузійних процесів, які визначають виділення цементиту за нерівноважних умов. Доведено, що ефективно гальмування процесу виділення цементиту із аустеніту є додавання кремнію у кількості  $\sim 4$  мас. %.

У **п'ятому розділі** наведено результати експериментальних досліджень структури та фазового складу систем «високомарганцева сталь – простий карбід», «залізо – простий карбід» та «залізо (високомарганцева сталь) – реакційна суміш  $(\text{Mo}+\text{V}_4\text{C})$ ». Результати досліджень показали, що легування NbC та TiC забезпечує формування рівномірно розподілених дисперсних (1-5 мкм) карбідних фаз кубоїдної форми, тоді як легування VC та  $\text{Mo}_2\text{C}$  призводить до формування карбідних фаз у вигляді тонких прошарків по границях аустенітних зерен. Встановлено що послідовне легування заліза еквімолярними кількостями карбідів  $\text{NbC} \rightarrow \text{NbC} + \text{Mo}_2\text{C} \rightarrow \text{NbC} + \text{TiC} + \text{Mo}_2\text{C} \rightarrow \text{NbC} + \text{TiC} + \text{Mo}_2\text{C} + \text{VC}$  призводить до закономірної зміни фазового складу наплавленого шару і утворенню складних карбідів  $\text{Fe} + \text{NbC} \rightarrow \text{Fe} + (\text{Nb}, \text{Mo})\text{C} + \text{M}_6\text{C} \rightarrow \text{Fe} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Mo})\text{C} \rightarrow \text{Fe} + (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Mo})\text{C} + \eta$ -карбід. Показано, що легування високомарганцевої сталі сумішшю  $\text{Mo} + \text{V}_4\text{C}$  призводить до формування фази  $\text{Mo}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{V}_2$  у вигляді масивних (розмірами

10-30 мкм) огранених зерен із мікротвердістю  $\sim 23$  ГПа, яка співіснує із марганцевим аустенітом. За результатами співставлення теоретичних та експериментальних даних було запропоновано два сплави для наплавлення із карбідним та боридним зміцненням, хімічний склад яких відповідає маркам 360Г15М6Б6Т3С3Ф та 70М24Г13Р3.

**Шостий розділ** містить результати досліджень властивостей наплавлених шарів шляхом мікродюрOMETричних, склерOMETричних та трибо логічних випробовувань за умов абразивного зношування. За результатами склерOMETричних досліджень встановлено, що підвищення вмісту Mn призводить до подрібнення структури та підвищення значень склерOMETричної твердості поверхневого шару від  $\sim 11$  до  $\sim 16$  ГПа. Результати випробовувань на ударно-абразивного зношування встановлено, що зносостійкість розробленого сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф є практично у 3 рази вищою порівняно із серійним сплавом ОК13Mn, який забезпечує структуру нелегованого марганцевого аустеніту. Результати трибовипробовувань сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф по сталевому контртілу засвідчили проходження його деформаційного зміцнення, оскільки після випробувань на поверхні виявлено шар, товщиною  $\sim 75$  мкм із мікротвердістю 7-8 ГПа, тоді як твердість основного матеріалу знаходиться в межах 4.5–5.5 ГПа. Показано, що за умов газоабразивного зношування та кутів атаки  $90^\circ$  зносостійкість сплаву 360Г15М6Б6Т3С3Ф є вищою в 1.4 рази порівняно із серійним високохромистим сплавом Т560, незважаючи на те, що його твердість є нижчою на 5 HRC. Результати визначення зносостійкості за умов абразивного зношування під час тертя по вільному абразиву показали, що серед усіх досліджених безвольфрамових сплавів найвищим рівнем зносостійкості (лише на 20 % нижче ніж серійний сплав EnDotec DO\*611x системи WC-Ni) характеризується розроблений сплав 70М24Г13Р3.

У **сьомому розділі** наведено результати випробовувань розроблених сплавів у промислових умовах. Сплав 360Г15М6Б6Т3С3Ф успішно застосований для відновлення робочих поверхонь роторів дробарок серії PULVOMATIC із виготовлення щепеню, замків бурильних труб та робочих поверхонь автозчепок залізничного транспорту. Сплав 70М24Г13Р3 використовувався для зміцнення різців дорожніх та гірничих машин, зубів кар'єрних екскаваторів, а також для підвищення балістичної стійкості сталевих бронепластин для захисту особового складу.

### **3. Наукова новизна отриманих результатів**

До основних наукових результатів слід віднести наступне:

1. Розроблено концепцію створення зносоударостійких сплавів систем легування Fe-Ti-Nb-Mo-V-Mn-Si-C та Fe-Mn-Mo-B-C, призначених для відновлення та зміцнення деталей, шляхом електродугового наплавлення, яка базується на поєднанні теоретичних методів, реалізованих шляхом комп'ютерного моделювання термодинамічних властивостей, невпорядкованих твердих розчинів

із використанням теорії функціоналу електронної густини, а також експериментальних досліджень фазового складу, структури та властивостей.

2. Методом мессбауерівської спектроскопія легованого марганцевого аустеніту встановлено найбільш ймовірні позиції атомів марганцю у першій та другій координаційних сферах кристалічної ґратки відносно атома вуглецю, розташованого у центральній октаедричній порі. Створена модель кристалічної структури марганцевого аустеніту у вигляді надґратки формульного складу  $C_1Fe_{24}Mn_8$  з антиферомагнітним впорядкуванням, яка дозволяє виконувати теоретичні розрахунки фізико-механічних властивостей, які є ключовими для деформаційного зміцнення.

3. Застосовано моделювання неупорядкованих твердих розчинів методами віртуального кристалічного наближення, спеціальних квазінеупорядкованих структур та кластерного розширення для тугоплавких карбідів просторової групи  $Fm-3m$  системи  $Ti-Nb-Mo-V-C$  та потрійних боридів  $Mo_2MB_2$  ( $M=Fe, Mn$ ) просторової групи  $R4/mbm$ . Встановлено що для наплавлених шарів на основі високомарганцевих сталей зміцнення забезпечується фазами, що представляють собою тверді розчини  $(Nb_{0.3}Ti_{0.3}Mo_{0.3})C$  та  $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$ .

4. Розраховано нові термодинамічні параметри, які визначають розчинність  $Mn$  у карбідах  $MC$  ( $M=Nb, Ti, Mo, V$ ) та боридах  $Mo_2(Fe_x, Mn_{1-x})B_2$ . Їх урахування дозволило створити базу даних термодинамічних функцій для розрахунків фазової рівноваги у системах легування сплавів для наплавлення  $Fe-Mn-M-SiC$  та  $Fe-Mn-Mo-V-C$  із використанням програмних засобів для термодинамічного аналізу.

5. Шляхом використання нових емпіричних параметрів удосконалено методику теоретичного визначення енергії формування боридів молібдену та, зокрема, вперше встановлено енергію формування тетрагонального бориду  $Mo_2MnB_2$  (44698 Дж/моль).

6. Встановлено що легування порошкових електродних матеріалів на основі високомарганцевої сталі карбідами  $Nb$  та  $Ti$  (до 20 об. %) забезпечує матрично-армовану структуру поверхневого шару, тоді як у результаті легування карбідами  $Mo$  та  $V$  карбідні фази переважно розташовуються по границях аустенітних зерен. При цьому виявлено, що для усіх досліджених аустеніто-карбідних структур характерне деформаційне зміцнення.

7. На основі теоретичних та експериментальних досліджень карбідних фаз (структура  $NaCl$ ) із еквімолярною кількістю металевих компонентів, що формуються у системі  $Ti-Nb-Mo-V-C$  було встановлено, що найбільш оптимальним поєднанням властивостей характеризується твердий розчин  $(Nb, Ti, Mo, V)C$ . Це дозволило розробити сплав для наплавлення складу 360Г15М6Б6Т3С3Ф, у якому  $(Nb, Ti, Mo, V)C$  виконує роль зміцнюючої фази та забезпечує твердість 47 HRC після наклепу та 57 HRC після деформаційного зміцнення, а також абразивну зносостійкість на рівні серійного високохромистого сплаву Т-620.

8. Встановлено, що у порошкових стрічках системи легування  $Fe-Mn-Mo-V-C$  має формується твердий розчин формульного складу  $Mo_2(Fe_{0.75}Mn_{0.25})B_2$ , який

співіснує із марганцевим аустенітом у вигляді фази із ограненою формою, розмірами 5-10 мкм та мікротвердістю ~23 ГПа. Це дало можливість розробити сплав для наплавлення складу 70M24Г13P3, який характеризується аустеніто-боридною структурою та твердістю 63 HRC.

#### **4. Практичне значення результатів роботи**

1. Розроблено та впроваджено у виробництво порошкові стрічки, призначені для зносоударотривкого наплавлення, які забезпечують аустеніто-карбідну та аустеніто-боридну структури, які відповідають марками сплавів 360Г15М6Б6Т3С3Ф та 70M24Г13P3, відповідно.

2. Розроблений сплав 360Г15М6Б6Т3С3Ф було успішно апробовано із метою відновлення робочих поверхонь низки деталей, які експлуатуються за умов ударного або ударно-абразивного зношування, зокрема автозчепів залізничного транспорту, замків бурових труб та роторів дробарок із виробництва щебеню.

3. Розроблений сплав 70M24Г13P3 було застосовано для зміцнення різців вугільних комбайнів та дорожніх фрез, зубів кар'єрних екскаваторів, а також для підвищення балістичної стійкості сталевих бронепластин.

4. Створено базу даних термодинамічних функцій, призначену для прогнозування рівноважного фазового складу сплавів для наплавлення систем легування Fe-Ti-Nb-Mo-V-Mn-Si-C та Fe-Mn-Mo-B-C програмними засобами, які базуються на методиці CALPHAD (Thermo-Calc та Open Calphad).

5. Розроблено та захищено патентами України (№ 119278, № 122253, № 122254, № 139773, №126751, №125009) пристрої та методи визначення склерометричної твердості та зносостійкості за умов абразивного зношування за різними механізмами (газоабразивне, зношування по вільному та закріпленому абразиву).

6. Наукові результати дисертаційного дослідження інтегровано у навчальний процес Івано-Франківського національного університету нафти і газу у процесі підготовки аспірантів та бакалаврів зі спеціальностей 131-Прикладна механіка та 132-Матеріалознавство.

#### **5 Повнота викладення та апробації основних результатів дисертаційної роботи у наукових публікаціях та доповідях**

Дисертація та реферат Присяжнюка П.М. повною мірою відображають поставлену науково-технічну проблему. Структура, об'єм, стиль викладення та оформлення дисертації Присяжнюка П.М. повністю відповідає вимогам, що ставляться до докторських дисертацій. Основні наукові положення та результати дисертаційної роботи опубліковано у 51-ій науковій праці, серед яких 28 статей у наукових періодичних виданнях України та інших країн, із яких 15 у виданнях, що індексуються у наукометричних базах Scopus та (або) Web of Science, 2 розділи у колективних монографіях, 4 тези конференцій, що індексуються у Scopus 10 –

матеріалів та тез доповідей на Всеукраїнських та міжнародних конференціях, 6 патентів України на винахід, 1 – патент України на корисну модель.

### **6 Рекомендації по використанню результатів дисертації**

Науково-практичні результати дисертації Присяжнюка П.М. можуть бути широко застосовані у переробній, гірничодобувній, нафтогазовій та ін. галузях, де домінуючим механізмом руйнування поверхонь деталей є ударно-абразивне зношування.

Теоретичні результати та методичні аспекти дисертаційного дослідження можуть бути рекомендовані для підготовки здобувачів вищої освіти на I-III рівнях.

### **7 Зауваження до дисертаційної роботи**

1. У вступі, на мій погляд, доречно було б згадати праці чл.-кор. АН України Г.В. Самсонова, який, фактично, одним із перших започаткував ідею використання у матеріалах для наплавлення готових тугоплавких сполук і сформулював вимоги та критерії для їх застосування.

2. В розділі 4 для оцінки характеру поширення тепла під час реалізації процесу наплавлення крупногабаритних деталей вибрано модельне робоче тіло у вигляді масивної напівнескінченної плити і розрахункове рівняння поширення тепла має вигляд (4.37). Закладається, що питома теплоємність  $c$  в рівнянні (4.38) є величина постійна. Натомість на рис. 4.20 зображена розрахункова схема при наплавленні пластини, тобто тіло обмеженої товщини, в якому температура по товщині розподіляється рівномірно, тепловий потік є площинним.

Крім того, в розрахунковій схемі закладено дію точкового джерела, а для стрічкового електрода потрібно вибирати поверхневе лінійне джерело тепла обмеженої ширини. Відомо, що при використанні стрічкових електродів глибина проплавлення, а отже і частка основного металу в металі шва зменшується.

3. Для уникнення плутанини після розкриття співвідношення (4.38) слід було з абзацу в новому рядку дати трактування параметра  $c_c$  для багатокомпонентної системи. Значення  $c_c$  визначається вкладом кожної із фаз, стабільної за даних умов та може бути визначена через температурну залежність енергії Гіббса системи ( $\square_c$ ).

4. У розділі 6 (стор. 309) зазначено :«...найвищим рівнем зносотривкості характеризуються шари наплавлені вольфрамовим матеріалом EnD0tec DO\*611x системи WC-Ni, проте використання сплаву 70M24Г13P3 із боридним зміцненням дозволяє забезпечити рівень зносотривкості лише на ~12 % нижчим...». Для коректного порівняння важливо, яка концентрація карбиду вольфраму в серійному сплаві системи WC-Ni та у розробленому сплаві системи Fe-Mn-Mo-B-C.

5. Окремі розділи дисертаційної роботи дещо перенасичені теоретичними і експериментальними даними, що певною мірою ускладнює сприйняття та аналіз наведених результатів.

6. В тексті дисертації назви елементів і хімічних сполук подаються курсивом, що відрізняється від прийнятних в літературі позначень. Наприклад, формулу карбіду цементитного типу  $M_3C ((Fe, Mn)_3C)$  слід було позначити  $M_3C((Fe, Mn)_3C)$ .

Усі зауваження, проте, не зменшують значення виконаної багатопланової роботи і не знижують її наукової новизни та практичної цінності.

### 8 Загальні висновки

Дисертація Присяжнюка Павла Миколайовича «**Наукові основи формування зносоударотривких покриттів системи «високомарганцева сталь – тугоплавкі сполуки» електродуговим наплавленням**» є завершеною науковою працею, яка розв'язує важливу науково-технічну проблему підвищення зносостійкості в умовах ударно-абразивної взаємодії шляхом створення та широкого застосування сплавів для наплавлення. Дисертація Присяжнюка Павла Миколайовича відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство та задовольняє вимоги, п. 7 та п. 9 Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року № 1197. Враховуючи вищенаведене, вважаю що **Присяжнюк Павло Миколайович** заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент,  
доктор технічних наук, професор,  
академік НАН України,  
професор Національного технічного  
університету України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»



Петро ЛОБОДА

Підпис П.І. Лободи засвідчую

Учений секретар КПІ ім. Ігоря Сікорського



Валерія ХОЛЯВКО