

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Наконечного Сергія Олеговича

на тему «Формування структури та властивостей захисних покриттів із суміші порошків «високоентропійний сплав – тугоплавка сполука» холодним газодинамічним напиленням»,

представлену на здобуття ступеня доктора філософії

в галузі знань 13 Механічна інженерія

за спеціальністю 132 Матеріалознавство

Актуальність теми дисертації.

Напилення покриттів – один з найбільш перспективних методів як підвищення експлуатаційних властивостей деталей та виробів, так і зменшення витрат енергетичних, матеріальних та соціальних ресурсів, необхідних для виготовлення нових деталей та виробів, а також заміни або відновлення існуючих. При цьому найбільшу зацікавленість становлять покриття з новітніх матеріалів, які б задовольняли широкому комплексу властивостей та вимог, що виставляються до сучасних технічних виробів та їх деталей.

Одним із таких матеріалів є високоентропійні сплави (ВЕС) на композиційні матеріали на їх основі з додаванням тугоплавких сполук (ТС), що забезпечує необхідні властивості покриттів (твердість, міцність, пластичність, термічна стабільність, стійкість до корозії, окиснення, зносу і т. д.) в різноманітних умовах експлуатації (температура, агресивне середовище, знос тощо). Однак існує досить обмежена інформація щодо напилення як покриттів з ВЕС, так і композиційних матеріалів на їх основі з додаванням ТС. Крім цього, у зв'язку з надзвичайно малою кількістю робіт практично відсутня інформація щодо використання різних перспективних технологій напилення, наприклад, холодного динамічного напилення (ХГН), основними перевагами якого є збереження вихідної структури та властивостей вихідних матеріалів, простота використаного обладнання, можливість напилення на вироби практично будь-яких розмірів та форми, а також висока портативність даної технології.

Таким чином тематика даної дистанційної роботи щодо дослідження формування структури та властивостей новітніх композиційних покриттів на основі ВЕС є актуальним науковим завданням, на вирішення якого в даній роботі було поставлено та виконано ряд наукових задач щодо вибору складу ВЕС і ТС, синтезу ВЕС та їх змішування з ТС, встановлення режимів ХГН

покриттів з ВЕС та їх сумішей з ТС, а також визначення термічної стабільності структури, фазового складу, механічних властивостей покриттів та їх стійкості в умовах корозії, високотемпературного окиснення та зносу.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

- встановлено повне збереження фазового складу та наноструктурного стану вихідного порошкового матеріалу в композиційних AlNiCoFeCrTi ВЕС та $\text{AlNiCoFeCr-TiB}_2/(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)$ покриттях, отриманих за різних досліджених режимів ХГН, завдяки обмеженому тепловому впливу на нього через низьку температуру процесу напилення, що також дозволяє уникнути таких дефектів, як окислення, залишкові термічні напруження, структурні та фазові перетворення, притаманних традиційним методам газотермічного напилення.

- вперше на прикладі композиційних $\text{AlNiCoFeCr-TiB}_2/(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)$ покриттів, отриманих ХГН, встановлено що, за однакових умов напилення, їх товщина збільшується в 10,1 та 17,2 разів порівняно з ВЕС покриттям без ТС (до 1110 мкм та 1890 мкм проти 110 мкм), а їх структура пошарово деформується та додатково подрібнюється в процесі напилення за рахунок наявності частинок ТС.

- вперше доведено, що стабільність фазового складу та наноструктурного стану композиційних $\text{AlNiCoFeCr-TiB}_2/(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)$ покриттів, отриманих ХГН, зберігається до температури 1000 °С та перевищує термічну стабільність композитів з матрицею з традиційних сплавів, що обумовлено багатоелементним складом ВЕС матриці та впливом високої ентропії змішування, яка збільшує стабільність твердих розчинів за високих температур у порівнянні з інтерметалічними та іншими упорядкованими фазами.

- вперше встановлено можливість підвищення твердості, в'язкості руйнування та зносостійкості AlNiCoFeCr-TiB_2 і $\text{AlNiCoFeCr-(B}_4\text{C-TiB}_2)$ покриттів, отриманих ХГН, за рахунок відпалу за температури 1000 °С (в зоні температур фазового перетворення ГЦК→ОЦК).

- вперше встановлено, що AlNiCoFeCr-TiB_2 покриття мають вищу за нержавіючу сталь 316L електрокорозійну стійкість в 3,5 % розчині NaCl завдяки формуванню на поверхні суцільної та щільної пасивувальної оксидної плівки Cr_2O_3 , натомість, $\text{AlNiCoFeCr-(B}_4\text{C-TiB}_2)$ покриття не володіють антикорозійними властивостями через відсутність суцільної пасивувальної плівки оксиду хрому на поверхні та утворення складних оксидів різного складу, що, на відміну від Cr_2O_3 , можуть мати низьку стійкість в умовах корозії.

-вперше встановлено, що відпал композиційних AlNiCoFeCr-TiB_2 та $\text{AlNiCoFeCr-(B}_4\text{C-TiB}_2\text{)}$ покриттів за температури 800 °C та 1000 °C підвищує їх стійкість до окиснення завдяки як збільшенню розміру зерен/субзерен і, відповідно, зменшенню кількості границь зерен/субзерен (шляхів прискореної дифузії) та нижчої швидкості дифузії кисню, так і формуванню суцільного та щільного шару оксиду алюмінію, який запобігає дифузії атомів кисню та захищає покриття та підкладку від внутрішнього окиснення протягом 100 годин за температури 900 °C. Стійкість до окиснення AlNiCoFeCr-TiB_2 та $\text{AlNiCoFeCr-(B}_4\text{C-TiB}_2\text{)}$ покриттів після відпалу за температури 800 °C та 1000 °C в 1,8 і 1,3 рази, відповідно, перевищує стійкість до окиснення нержавіючої сталі 316L.

Достовірність наукових положень дисертації підтверджується значним обсягом експериментальних даних та отриманих залежностей, які дозволяють спрогнозувати процес ХГН та термічної обробки композиційних покриттів на основі AlNiCoFeCr BEC .

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання виконано повністю, здобувач повною мірою оволодів методологією наукової діяльності.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Наконечного С.О. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 132 Матеріалознавство та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми Матеріалознавство.

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям «Порошкові композиційні матеріали, покриття».

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Наконечного Сергія Олеговича є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Мова та стиль викладення результатів

Дисертаційна робота написана українською мовою.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків та переліку джерел посилань. Робота містить 3 таблиці, 74 рисунки, 165 посилань та 2 додатки. Загальний об'єм дисертації складає 203 с.

У вступі наведено загальний опис дисертаційної роботи: актуальність тематики дослідження; зв'язок дисертації з науково-дослідними роботами; основні наукові завдання; об'єкт та предмет дослідження; наукова новизна;

практичне значення результатів; інформація щодо публікацій та виступів на конференціях а також загального обсягу дисертаційної роботи.

Перший розділ дисертаційної роботи присвячений аналізу інформації щодо високоентропійних сплавів (ВЕС) та композиційних матеріалів на їх основі, включаючи покриття з відповідних матеріалів. Наведено аналіз особливостей даного класу матеріалів, його отримання, структури та властивостей, а також методи отримання вихідного порошкового матеріалу та його напилення.

В другому розділі дисертаційної роботи надається повна інформація стосовно вихідних матеріалів, методів синтезу ВЕС, їх змішування з тугоплавкими сполуками (ТС) та подальшого напилення, а також опис усіх методів щодо дослідження структури та властивостей порошкових матеріалів та покриттів з них. Наведено всі технологічні параметри необхідні для інтерпретації та повторення результатів дослідження.

В третьому розділі дисертаційної роботи детально досліджено процес отримання вихідних порошкових матеріалів для напилення та показано їх фазовий та хімічний склад, структуру, морфологію частинок, їх розміри, дані щодо однорідності тощо.

В четвертому розділі дисертаційної роботи наведено результати дослідження структури фазового складу товщини та властивостей покриттів з ВЕС та їх суміші з тугоплавкими сполуками. За допомогою порівняння спектрів рентгенівської дифракції вихідних порошкових матеріалів та отриманих покриттів показано повне збереження їх фазового складу та структури, що підтверджується результатами мікроструктурних досліджень. Збільшення тиску та температури потоку стисненого повітря призводить до додаткового подрібнення вихідної структури, а також в декілька разів підвищує товщину покриттів, в той час як додавання до вихідного матеріалу частинок тугоплавких сполук в 10 і більше разів підвищує товщину отриманих покриттів за ідентичних умов напилення. При цьому використання більш твердого AlNiCoFeCrTi ВЕС як матричної фази призводить до руйнування композиційних покриттів через недостатню пластичність ВЕС.

Отримані покриття мають відмінну комбінацію мікротвердості та в'язкості руйнування ($10,30 \text{ ГПа}$ та $5,21 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ – AlNiCoFeCrTi покриття, $6,91 \text{ ГПа}$ та $9,80 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ – AlNiCoFeCr-TiB_2 покриття, $11,18 \text{ ГПа}$ та $9,42 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ – $\text{AlNiCoFeCr-(B}_4\text{C-TiB}_2)$ покриття) у порівнянні з покриттями з інших подібних матеріалів, отриманих різними методами напилення, що забезпечується збереженням вихідної структури та складу порошків в процесі низькотемпературного процесу ХГН та деформаційного зміцнення внаслідок інтенсивної пластичної деформації та подрібнення структури під час ХГН.

У п'ятому розділі роботи проведено дослідження термічної стабільності отриманих композиційних покриттів та їх вихідних порошкових матеріалів.

Встановлено, що структура AlNiCoFeCr BEC на основі двох ОЦК та ГЦК твердих розчинів зберігається за температур нагрівання до 1000 °С, але відбувається перерозподіл елементів (фазове перетворення) між ними. За температур від 600 °С до 870 °С збільшується вміст ГЦК твердого розчину, а при температурах вище 870 °С збільшується вміст ОЦК твердого розчину. При додаванні TiB₂ до AlNiCoFeCr BEC температурні межі фазових перетворень не змінюються, а додавання армованої композитної кераміки (B₄C-TiB₂) до AlNiCoFeCr BEC приводить до стабілізації ОЦК структури до температур 800 °С та формування включень боридів типу MeB₂ (Me = Cr, Co, Fe) внаслідок інтенсифікації зернограничної дифузії на межі між частинками. Крім цього, в процесі нагрівання покриттів також відбувається зменшення залишкових напружень та збільшення розмірів ОКР і зерен/субзерен фазових складових внаслідок високих температур. Досліджено зміну мікротвердості, в'язкості руйнування та зносостійкості покриттів, на основі чого встановлено можливість підвищення даних характеристик покриттів за температури відпалу 1000 °С внаслідок фазового перетворення ГЦК твердого розчину в ОЦК твердий розчин, зменшення рівня напружень в матеріалі та формування більш міцних контактів в процесі взаємодії між частинками.

В шостому розділі наведено результати досліджень стійкості отриманих композиційних покриттів в умовах електрокорозії та високотемпературного окиснення. Показано що AlNiCoFeCr-TiB₂ покриття мають відмінну, у порівнянні з нержавіючою сталлю, корозійну стійкість внаслідок формування пасивувальної оксидної плівки Cr₂O₃ на поверхні покриття, що гальмує процес корозії. AlNiCoFeCr-(B₄C-TiB₂) покриття мають нижчу, у порівнянні з нержавіючою сталлю, корозійну стійкість у 3,5 % розчині NaCl внаслідок локальної корозії частинок армованого керамічного композиту (B₄C-TiB₂) на поверхні покриття. Проведено випробування покриттів в умовах високотемпературного окиснення протягом 100 год за температури 900 °С, на основі результатів яких встановлено, що, у порівнянні з підкладкою з нержавіючої сталі, вихідні композиційні AlNiCoFeCr-TiB₂/(B₄C-TiB₂) покриття без відпалу мають нижчу стійкість до окиснення внаслідок фазових перетворень між ОЦК та ГЦК твердими розчинами AlNiCoFeCr BEC за температури окиснення (900 °С) і високих термічних та залишкових напружень, що активує процес взаємодії матеріалу покриття з киснем на початкових стадіях окиснення. AlNiCoFeCrTi покриття мають відмінну стійкість до окиснення без будь-якої термічної обробки, що обумовлено проходженням фазових перетворень та перерозподілу елементів під час гомогенізуючого відпалу вихідного порошку перед його розмелом для ХГН. Після відпалу AlNiCoFeCr-TiB₂/(B₄C-TiB₂) покриттів їх стійкість до окиснення суттєво підвищується та перевищує стійкість до окиснення нержавіючої сталі (приріст

маси 0,05 мг/мм² та 0,07 мг/мм², відповідно, проти 0,09 мг/мм² для сталі). Також шляхом мікро- та макроіндентування встановлено, що зміна механічних характеристик покриттів після окиснення не перевищує 15 % та свідчить про їх високу термічну стабільність та перспективність для подальшого використання.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи

Наукові результати дисертації висвітлені у 3 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 3 статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, з яких 3 статті у виданнях, віднесених до першого — третього квартилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports.

Також результати дисертації були апробовані на 13 наукових фахових конференціях.

Кількість публікацій і їх тематика дають підстави вважати, що вони повною мірою висвітлюють основні наукові положення та висновки дисертації і відповідають вимогам МОН України, що висуваються до дисертації.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

- відсутність у роботі результатів досліджень міцності зчеплення покриттів з основою, зважаючи на те, що вказана характеристика є однією з ключових для покриттів, які наносяться методом газотермічного напилення;

- велика кількість висновків (загальні висновки 15 пунктів), при цьому не зроблено акценту на їх наукову новизну та значущість.

- у роботі зустрічаються окремі стилістичні та граматичні помилки за текстом.

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи, але можуть бути орієнтиром для розвитку подальших досліджень автора.

Висновок про дисертаційну роботу


Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Наконечного Сергія Олеговича на тему «Формування структури та властивостей захисних покриттів із суміші порошків «високоентропійний сплав – тугоплавка сполука» холодним газодинамічним напиленням» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності

та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 13 Механічна інженерія. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6 – 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Наконечний Сергій Олегович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 13 Механічна інженерія за спеціальністю 132 Матеріалознавство.

Офіційний опонент:

Завідувач відділу № 14
«Зварювання в твердій фазі та інженерії поверхні»
Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона
НАН України
к.т.н., с.н.с.

/  / Сергій ВОЙНАРОВИЧ

М.П.

«29» травня 2025 року

Учений секретар Інституту
електрозварювання ім. Є. О. Патона НАНУ
І.М. Клочков

