

РЕЦЕНЗІЯ

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.

В останні десятиріччя прогрес в науці і техніці потребує значного підвищення експлуатаційних вимог до різних деталей та виробів, що в свою чергу вимагає розробки нових перспективних матеріалів, таких як високоентропійні сплави (ВЕС) та композиційні матеріали на їх основі. Однак виробництво великих деталей та виробів, а також заміна зруйнованих в процесі експлуатації деталей та виробів, потребують значних робочих, економічних та матеріальних затрат. У зв'язку з цим більш перспективним та актуальним є отримання покриттів з використанням новітніх матеріалів.

В даній дисертаційній роботі методом холодного газодинамічного напилення (ХГН) низького тиску було отримано та досліджено новітні покриття як з ВЕС (AlNiCoFeCrTi, AlNiCoFeCr), так і композиційного порошкового матеріалу на основі ВЕС з додаванням тугоплавких сполук, TiB₂ та (B₄C-TiB₂). Поєднання методу ХГН, що забезпечує збереження фазового складу та властивостей вихідних матеріалів, та ВЕС забезпечує комплекс високих властивостей в отриманих покриттях (високі твердість, стійкість до корозії, окиснення та зносу, термічну стабільність), що становить велику зацікавленість для дослідників. При цьому дослідження комплексу різних характеристик (твердість, в'язкість руйнування, стійкість за підвищених температур, а також в умовах корозії, окиснення або зношування) отриманих покриттів може бути в подальшому використано для застосування отриманих теоретичних та практичних результатів.

Таким чином, тема дисертаційної роботи є актуальною та становить значний інтерес як для вітчизняних дослідників, так і міжнародної спільноти.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

1) Встановлено повне збереження фазового складу та наноструктурного стану вихідного порошкового матеріалу в композиційних $\text{AlNiCoFeCr-TiB}_2/(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)$ 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.

Пункт 1 наукової новизни підтверджується, представленими в 3 та 4 розділах дисертаційної роботи результатами рентгеноструктурних досліджень вихідних порошків ВЕС, сумішей ВЕС з тугоплавкими сполуками та ХГН покриттів з відповідних порошкових матеріалів. Так, автором роботи наведено порівняння спектрів рентгенівської дифракції вихідного порошкового матеріалу та покриття з нього і показано, що положення та відношення інтенсивностей ліній фазових складових є незмінними, що свідчить про повне збереження фазового складу, в той час як пониження інтенсивності вказує тільки на додаткове подрібнення в процесі напилення. Відповідні результати також підтверджуються і мікроскопічними дослідженнями вихідних порошків та отриманих покриттів з них.

2) 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, які активують поверхню, на яку відбувається напилення, видаляючи оксидні плівки та забезпечуючи взаємодію ювенільних поверхонь порошкових частинок.

Пункт 2 наукової новизни підтверджуються результатами мікроскопічних досліджень поперечного перерізу всіх отриманих покриттів, наведеними в 4 розділі дисертаційної роботи. Показано загальний вигляд поперечного перерізу покриттів та наведено пряме порівняння товщини покриттів, на основі чого встановлено та доведено значне збільшення (в 10,1 та 17,2 разів) товщини покриттів завдяки наявності в порошкових сумішах для напилення тугоплавких сполук. При цьому дослідження при більших збільшеннях за допомогою сканувальної електронної мікроскопії підтверджують деформаційну пошарову структуру покриттів, а порівняння різних за складом та режимами отримання покриттів вказує на подрібнення частинок вихідного матеріалу.

В той час як існують деякі приклади використання методу ХГН для отримання композиційних матеріалів на основі металевої матриці з традиційних металів та сплавів, в даній роботі було вперше досліджено можливості ХГН та властивості покриттів на основі новітніх високоентропійних сплавів з додаванням тугоплавких сполук і показано перспективи як даного методу напилення, так і подібного класу матеріалів. При цьому було використано систему ХГН низького тиску (до 0,9 МПа), що значно зменшує вимоги до обладнання, підвищує його портативність, економічність та можливість широкого впровадження.

3) 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.

4) 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).

В 5 розділі дисертаційної роботи наведено розширений аналіз термічної стабільності як вихідного композиційного порошкового матеріалу, так і отриманих покриттів. Шляхом поєднання диференціальної сканувальної калориметрії порошку вихідного AlNiCoFeCr ВЕС та його суміші з TiB_2 в поєднанні з високотемпературним рентгеноструктурним аналізом було встановлено збереження якісного фазового вихідних порошкових матеріалів за температур до 1000 °С. Після цього на основі цих результатів було досліджено термічну стабільність отриманих покриттів та за допомогою рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізу підтверджено стабільність основних фазових складових покриттів за температур до 1000 °С. При цьому у роботі також наведено результати досліджень мікротвердості, в'язкості руйнування та зносостійкості покриттів до та після термічної обробки (відпалу), що підтверджують можливість підвищення згаданих вище характеристик покриттів внаслідок перерозподілу елементів між ГЦК та ОЦК твердими розчинами ВЕС та ГЦК→ОЦК перетворення зі збільшенням вмісту останнього.

Подібні комплексні дослідження композиційних покриттів є новими та цікавими як з погляду експлуатації отриманих покриттів при підвищених температурах, так і вдосконалення характеристик покриттів шляхом термічної обробки. При цьому, з огляду на мінімальну кількість відомостей щодо

отримання композиційних матеріалів на основі високоентропійних сплавів, подібне дослідження є одним із перших в даному напрямку та вносить значний внесок в подальший розвиток та вдосконалення даного класу композиційних матеріалів.

5) 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.

6) Вперше встановлено, що відпал композиційних AlNiCoFeCr-TiB_2 та $\text{AlNiCoFeCr-(B}_4\text{C-TiB}_2)$ 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 $\text{AlNiCoFeCr-(B}_4\text{C-TiB}_2)$ 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.

Отримані результати щодо стійкості покриттів в умовах корозії та окиснення подано в 6 розділі дисертаційної роботи. Вища корозійна стійкість композиційних AlNiCoFeCr-TiB_2 покриттів, у порівнянні з нержавіючою сталлю, підтверджується наведеними поляризаційними кривими та їх детальним аналізом, а також мікроскопічними дослідженнями поверхні корозії. Аналогічним чином підтверджується і нижча корозійна стійкість композиційних $\text{AlNiCoFeCr-(B}_4\text{C-TiB}_2)$ покриттів, у порівнянні з нержавіючою сталлю. Крім цього, проведено детальний аналіз стійкості отриманих покриттів в умовах високотемпературного окиснення з наведенням кінетики процесу окиснення в часі, а також рентгеноструктурним та мікроскопічним аналізом всіх покриттів, визначенням їх механічних характеристик після окиснення.

Наукові дослідження були виконані здобувачем на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках НДР під керівництвом професора кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії, д.т.н., професора Юркової Олександри Іванівни. Комплексне застосування взаємодоповнюючих сучасних методів дослідження структури та властивостей покриттів в різноманітних умовах (підвищені температури, корозія, окиснення, знос) надає

можливість стверджувати про достатньо високу достовірність отриманих результатів, які є новими та розширюють уявлення дослідників про подібні композиційні покриття на основі високоентропійних сплавів.

Таким чином, поставлені в дисертаційній роботі наукові завдання щодо дослідження процесів формування структури та властивостей захисних покриттів із суміші порошків «високоентропійний сплав – тугоплавка сполука» холодним газодинамічним напиленням 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 співпадиння, 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. Матеріал, викладений у роботі, має достатньо чітку логічно-послідовну структуру з поділом на розділи та підрозділи для полегшення орієнтування в роботі. Кожне окреме наукове завдання, поставлене в дисертаційній роботі, від отримання вихідних порошків для напилення та їх напилення до дослідження термічної стабільності та стійкості покриттів в умовах корозії та окиснення, виділені в окремі розділи. Також при порівнянні механічних характеристик та інших параметрів наводиться узагальнений рисунок, що полегшує порівняння відповідних покриттів та їх характеристик. Також наводяться порівняння властивостей отриманих ХГН покриттів з результатами, отриманими ін. авторами.

Дисертація складається з вступу, 6 розділів, висновків, списку літератури та додатків. Загальний обсяг дисертації складає 202 сторінки.

У вступі наводиться обґрунтування автором актуальності тематики досліджень, загальна мета досліджень, основні наукові завдання, короткий опис

основних методів досліджень, 6 пунктів основної наукової новизни та практичне значення отриманих результатів. Крім цього, надається інформація про зв'язок дисертаційної роботи з науково-дослідними роботами, особистий внесок здобувача, апробацію результатів дисертації (статті, конференції), а також структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У першому розділі дисертаційної роботи на початку наводиться аналіз особливостей та характеристик високоентропійних сплавів та композиційних матеріалів на їх основі, принципи створення високоентропійних сплавів із заданими структурою та властивостями, а також аналіз методів їх отримання та впливу різних елементів на властивості ВЕС. Після цього проводиться розширений аналіз покриттів з ВЕС та композитів на їх основі, впливу різних тугоплавких сполук на властивості таких покриттів, а також наводиться опис переваг та недоліків різних методів отримання покриттів.

У другому розділі дисертаційної роботи наведено опис процесів отримання вихідних порошкових матеріалів для напилення, вибір їх хімічного складу та масового вмісту компонентів, після чого наводиться детальний опис всіх методів та обладнання, що використались в процесі виконання дисертаційної роботи.

У третьому розділі наведено результати аналізу процесів отримання вихідних порошків AlNiCoFeCrTi та AlNiCoFeCr ВЕС, а також їх змішування з тугоплавкими сполуками на прикладі порошкових сумішей AlNiCoFeCr-TiB_2 та $\text{AlNiCoFeCr-(B}_4\text{C-TiB}_2\text{)}$, вміст тугоплавких сполук в яких становить 30 мас. %. Автором за допомогою поєднання комплексу методів (рентгеноструктурний аналіз, мікроскопічні дослідження морфології порошків та внутрішньої мікроструктури ВЕС з залученням енерго-дисперсійного локального хімічного аналізу, аналіз розподілу частинок за розмірами) проведено поетапне дослідження процесів синтезу ВЕС в залежності від часу механічного легування, змішування AlNiCoFeCr ВЕС з різними за розміром та властивостями тугоплавкими сполуками.

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню фазового складу, структури та механічних характеристик (мікротвердість, в'язкість руйнування) покриттів з ВЕС та їх сумішей з тугоплавкими сполуками. В розділі автором виділено два підрозділи: 1) покриття з AlNiCoFeCrTi ВЕС та його суміші з TiB_2 ; 2) покриття з AlNiCoFeCr ВЕС та його суміші з $\text{TiB}_2/(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)$. На прикладі покриттів з ВЕС та їх сумішей з TiB_2 встановлено вплив технологічних параметрів ХГН (тиск та температура потоку стисненого повітря) на структуру та механічні характеристики покриттів. Автором на основі даних рентгеноструктурного та мікроскопічного аналізів вихідного порошкового матеріалу та покриття показано, що фазовий склад покриттів залишається незмінним завдяки низьким температурам

процесу напилення, в той час як відбувається подрібнення та інтенсивна пластична деформація фазових складових зі збільшенням тиску та температури потоку стисненого повітря. При цьому введення тугоплавких сполук підвищує товщину покриттів на основі менш твердого та більш пластичного AlNiCoFeCr BEC, а введення тугоплавких сполук до AlNiCoFeCrTi BEC руйнує покриття через підвищену твердість та знижену пластичність вихідного BEC.

На основі отриманих даних автором, відповідно до оптимальних режимів напилення, було проведено напилення покриттів на основі AlNiCoFeCr BEC з додаванням нетипової тугоплавкої сполуки – керамічного композиту (B_4C-TiB_2). Було показано, що отримані AlNiCoFeCr-(B_4C-TiB_2) покриття мають значно більшу товщину та механічні характеристики, у порівнянні з AlNiCoFeCr-TiB₂ покриттями.

У п'ятому розділі дисертаційної роботи проведено дослідження термічної стабільності як вихідного порошкового матеріалу для напилення, так і композиційних AlNiCoFeCr-TiB₂/(B_4C-TiB_2) покриттів, отриманих ХГН. За допомогою диференціальної скануючої калориметрії вихідного порошку AlNiCoFeCr BEC встановлено температурні межі фазових перетворень та за допомогою високотемпературного рентгенофазового аналізу показано, що при будь-якій температурі у вихідному BEC спостерігається лише дві основні фази – ОЦК та ГЦК тверді розчини. При цьому за температур від 600 °C до 870 °C внаслідок перерозподілу металевих елементів збільшується вміст ГЦК розчину, а після 870 °C збільшується вміст ОЦК твердого розчину.

На основі даних щодо термічної стабільності вихідного BEC, а також його суміші з TiB₂, було проведено відпал композиційних покриттів та підтверджено термічну стабільність основних компонентів композиційного матеріалу в процесі нагрівання та витримки за різних температур. Одночасно з цим методом мікроіндентування було встановлено зниження мікротвердості покриттів при відпалі в температурних межах фазового перетворення ОЦК→ГЦК та обернене підвищення твердості за температур вище 870 °C (фазове перетворення ГЦК→ОЦК). В'язкість руйнування покриттів підвищується за будь-яких температур відпалу внаслідок зменшення напружень в фазових складових, а також збільшення міцності контактів між частинками під впливом підвищених температур. Також досліджено швидкість зношування та поверхню зношування покриттів, на основі чого встановлено механізми зношування та можливість підвищення зносостійкості покриттів відпалом за температур 1000 °C.

У шостому розділі дистанційної роботи досліджено стійкість отриманих AlNiCoFeCr-TiB₂/(B_4C-TiB_2) покриттів, отриманих ХГН, до корозії та окиснення. Шляхом аналізу поляризаційних кривих композиційних покриттів та сталевій підкладки з нержавіючої сталі встановлено високу стійкість

AlNiCoFeCr–TiB₂ покриттів внаслідок утворення щільної пасивувальної плівки, що підтверджується відповідною ділянкою на поляризаційній кривій, в той час як для AlNiCoFeCr–(B₄C–TiB₂) покриттів поляризаційна крива має типовий вигляд більш активної корозії матеріалу без утворення щільної пасивувальної плівки на початку процесу корозії, що підтверджується мікроскопічними дослідженнями поверхні корозії.

Автором досліджено структуру та механічні властивості (мікротвердість, в'язкість руйнування) композиційних покриттів після відпалу за різних температур та показано, що після відпалу стійкість покриттів стрімко підвищується та стає вищою ніж у нержавіючої сталі. При цьому отримані значення мікротвердості та в'язкості руйнування покриттів після окиснення мають незначне коливання в порівнянні з вихідними значеннями, що свідчить про високу стабільність структури та властивостей покриттів в умовах високотемпературного окиснення.

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.

Науковий рівень публікації здобувача та їх кількість повністю відповідають вимогам щодо дисертаційної роботи доктора філософії. Основні наукові публікації не повторюють одна одну та ґрунтуються на результатах роботи здобувача, що вказує на дотримання ним принципів академічної доброчесності. Розглядаючи особистий внесок здобувача до наукових публікацій можна стверджувати про активний розвиток здобувача в процесі публікаційної активності, його активну та пряму участь у відповідних дослідженнях та написанні публікацій. Крім цього, окремо слід відмітити значну участь здобувача у діяльності наукових фахових конференцій, що свідчить про його активну діяльність в галузі знань та спеціальності, за якою здобувається диплом доктора філософії.

Таким чином, наукові результати описані в дисертаційній роботі повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача та свідчать про високі досягнення здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. В дисертаційній роботі автором вказано про повну відсутність пористості в отриманих покриттях, що зазвичай притаманно монокристалічним матеріалам, в той час як у композиційних та особливо порошкових матеріалах зазвичай присутня мінімальна пористість, наприклад, на межі між фазовими складовими.

2. Режим холодного газодинамічного напилення в роботі обмежений тиском потоку стисненого повітря 0,9 МПа, при якому досягається найбільше значення товщини покриттів, що не дозволяє в повній мірі судити про вплив більш високого тиску на структуру та властивості композиційних покриттів даного складу.

3. В роботі наведено достатньо розширене дослідження впливу підвищених температур на структуру та властивості композиційних покриттів на основі AlNiCoFeCr BEC, однак наведено невелику кількість інформації щодо впливу підвищеної температури на покриття з AlNiCoFeCrTi та AlNiCoFeCr BEC, що використовувались в якості матричної фази для композиційних покриттів.

4. В роботі присутні окремі стилістичні та граматичні помилки в тексті.

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.

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.

Рецензент:

Професор кафедри зварювального виробництва
НН ІМЗ ім. Є.О. Патона,
КПІ імені Ігоря Сікорського
доктор технічних наук, професор



Ігор СМІРНОВ

М.П.

«29» травня 2025 року

