

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.

Останнім часом все більше уваги приділяється створенню композиційних матеріалів на основі високоентропійних сплавів (ВЕС) та твердих сполук (ТС). Це обумовлено можливістю поєднання унікальних механічних властивостей ВЕС, таких як твердість, міцність, пластичність та термічна стабільність з механічними та високотемпературними властивостями тугоплавких сполук, що використовуються для їх армування. Одним із практичних підходів такого синтезу є використання різноманітних методів напилення. Однак високотемпературні методи напилення, такі як лазерне наплавлення, високошвидкісне газополуменеве напилення та плазмове напилення, для яких характерним є плавлення вихідного матеріалу, що дозволяє отримати покриття практично будь-якого складу, часто призводять до утворення різних дефектів та втрати структури матеріалу під час його плавлення, що знижує характеристики покриттів. В цьому ряду виділяється малодосліджений метод холодного газодинамічного напилення (ХГН), який, завдяки низьким температурам процесу напилення та використанню виключно кінетичної енергії для процесу деформації та зчеплення частинок з підкладкою та між собою, дозволяє зберегти структуру та властивості вихідного матеріалу, що особливо важливо для композиційних матеріалів.

На даний момент кількість досліджень присвячених використанню методу ХГН для створення таких композиційних матеріалів обмежена. Тому дана робота являється, безумовно актуальною, оскільки присвячена встановленню закономірностей формування структури, фазового складу та комплексу властивостей захисних композиційних покриттів на основі високоентропійного сплаву з додаванням тугоплавких сполук, отриманих методом холодного газодинамічного напилення, для їх потенційного використання в умовах окисних і корозійних агресивних середовищ, підвищених температур, та зношування.

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 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.

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.

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).

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 °С та 1000 °С підвищує їх

стійкість до окиснення завдяки як збільшенню розміру зерен/субзерен і, відповідно, зменшенню кількості границь зерен/субзерен (шляхів прискореної дифузії) та нижчій 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 °С. Стійкість до окиснення AlNiCoFeCr-TiB_2 та $\text{AlNiCoFeCr-(B}_4\text{C-TiB}_2\text{)}$ покриттів після відпалу за температури 800 °С та 1000 °С в 1,8 і 1,3 рази, відповідно, перевищує стійкість до окиснення нержавіючої сталі 316L.

Отримані результати та положення наукової новизни відзначаються обґрунтованістю і достовірністю даних та професіоналізмом автора. Про це свідчають наступні фактори:

- 3 наукові статті у фахових періодичних виданнях, що індексуються наукометричними базами даних (Scopus, Web of Science Core Collection) свідчить про високу якість даної наукової роботи;

- доповіді на 4 міжнародних наукових конференціях підтверджують актуальність, цінність та достатню апробованість даної роботи серед науковців;

- виконання дисертації у рамках національних науково-дослідних робіт також підтверджує її актуальність та зосередженість на практично значущих аспектах та актуальних проблемах матеріалознавства.

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.

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання по встановленню закономірностей формування структури, фазового складу та комплексу властивостей захисних композиційних покриттів на основі високоентропійного сплаву з додаванням тугоплавких сполук, отриманих методом холодного газодинамічного напилення 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 «Інженерія захисних

покриттів». Зміст дисертаційної роботи відповідає назві теми, висновки містять аргументовані положення щодо наукової новизни та повністю узгоджуються із поставленими автором завданнями дослідження.

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. Отже, дотримання принципів академічної доброчесності не викликає сумніву.

Мова та стиль викладення результатів.

Дисертаційна робота написана українською мовою із використанням усталеної науково-технічної термінології. Структура дисертації вибудована логічно, що сприяє її сприйняттю як послідовно, наочно та доказово викладеному матеріалу.

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

У вступі приведено актуальність теми дисертаційного дослідження, його зв'язок з науковими програмами, планами, темами, мету, завдання, предмет та об'єкт роботи, використані методи досліджень, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача, апробацію матеріалів дисертації, структуру та обсяг роботи.

У першому розділі представлено аналітичний огляд джерел за тематикою дисертації: розглянуто основні властивості ВЕС та області їх застосування. Основну увагу приділено методам нанесення покриттів з ВЕС різного складу, їх вплив на структуру і властивості захисних покриття на основі тугоплавких сполук. Детально розглянуто процеси формування композиційних покриттів шляхом ХГН. Наведено висновки до розділу та сформульовано задачі дослідження.

Другий розділ присвячений синтезу вихідних матеріалів та методам дослідження. Зокрема, наведено інформацію щодо складу ВЕС, обґрунтування підбору вихідних металевих компонентів для отримання ВЕС та ТС для армування. Представлено методику ХГН покриттів та всі відповідні методики щодо дослідження структури, фазового складу, механічних властивостей та термостабільності порошкових матеріалів і композиційних покриттів, а також стійкості покриттів до корозії, окиснення та зносу.

У третьому розділі представлено результати дослідження структури та фазового складу вихідних порошків ВЕС та показано, що AlNiCoFeCr ВЕС має композиційну структуру на основі ОЦК твердого розчину з включеннями σ –

фази та TiC , а AlNiCoFeCr ВЕС складається з ОЦК твердого розчину та включень ГЦК твердого розчину. AlNiCoFeCr ВЕС обрано, як матричний, для отримання композиційних сумішей ВЕС–ТС для напилення покриттів.

В четвертому розділі досліджено вплив технологічних параметрів ХГН (тиск та температура потоку стисненого повітря) на характеристики (товщина, відносна щільність, структура, фазовий склад, та механічні властивості) покриттів з порошків ВЕС та їх сумішей з ТС. Показано, що фазовий склад та структура вихідних порошків зберігається за параметрів тиску (від 0,7 МПа до 0,9 МПа) та температури (від 200 °С до 550 °С) потоку стисненого повітря. Методами мікро- та макроіндентування було встановлено, що отримані композиційні покриття мають відмінну комбінацію мікротвердості та в'язкості руйнування завдяки збереженню вихідної структури та фазового складу порошків внаслідок низьких температур процесу ХГН, а також деформаційного зміцнення внаслідок інтенсивної пластичної деформації та подрібнення структури під час ХГН.

У п'ятому розділі розглянута термічна стабільність фазового складу, структури та механічних властивостей композиційних покриттів. За допомогою комплексу методів (диференційна сканувальна калориметрія порошків, високотемпературні рентгенівські дослідження та відпал покриттів) було досліджено термічну стабільність структури, фазового складу та механічних властивостей композиційних $\text{AlNiCoFeCr-TiB}_2/(\text{B}_4\text{C-TiB}_2)$ покриттів та встановлено, що структура AlNiCoFeCr ВЕС на основі двох ОЦК та ГЦК твердих розчинів зберігається за температур нагрівання до 1000 °С з протіканням фазового перетворення. За температур від 600 °С до 870 °С збільшується вміст ГЦК твердого розчину, а при температурах вище 870 °С збільшується вміст ОЦК твердого розчину. Зносостійкість $\text{AlNiCoFeCr-(B}_4\text{C-TiB}_2)$ покриттів збільшується за температур відпалу 800 °С та 1000 °С внаслідок високої твердості покриттів, підвищення міцності контактів між частинками та формування боридів типу MeB_2 .

У шостому розділі розглянуто стійкість композиційних покриттів до корозії та окиснення. Електрокорозійні випробування у 3,5 % розчині NaCl показали, що AlNiCoFeCr-TiB_2 покриття мають відмінну, у порівнянні з нержавіючою сталлю, корозійну стійкість внаслідок формування пасивувальної оксидної плівки Cr_2O_3 на поверхні покриття, що гальмує процес корозії.

Також 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 покриття без відпалу мають нижчу стійкість до окиснення внаслідок фазових перетворень між ОЦК та ГЦК твердими розчинами в сплаві AlNiCoFeCr . Після відпалу покриттів їх стійкість до окиснення суттєво

підвищується та перевищує стійкість до окиснення нержавіючої сталі. Зміна механічних характеристик покриттів після окиснення не перевищує 15 %, що свідчить про їх високу термічну стабільність та перспективність для подальшого використання.

В кінці сформульовано основні висновки за дисертаційною роботою та наведено перелік із 165 джерел посилань. В додатках приведено характеристики вихідних матеріалів та результати визначення розмірів частинок порошків методом лазерної дифракції.

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.

Дисертація здобувача не містить елементів плагіату чи фальсифікації, а схожість тексту з відкритими джерелами є мінімальною. Всі основні наукові результати, представлені в дисертаційній роботі здобувача, повністю відображено в його наукових публікаціях з дотриманням принципів академічної доброчесності. Їх високий рівень обумовлений належністю науково-періодичних видань, в яких опубліковано статті здобувача, до першого-третього квартилів.

Таким чином, наукові результати описані в дисертаційній роботі повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. На рис. 3.1 (с. 75) видно чіткі лінії карбіду титану, однак значення його періоду гратки не наведено. По значенню цього періоду можна судити про стехіометрію утвореного TiC і чи присутні в ньому домішки кисню та азоту.
2. Що таке коефіцієнт сферичності і як інтерпретувати залежність відносного вмісту частинок від коефіцієнту сферичності приведено на рис. 3.6, б (с. 82) при помолі від 2 до 8 годин порошків системи Al-Ni-Co-Fe-Cr ?
3. В роботі часто використовується визначення періодів ґраток по положенню одного дифракційного максимуму. Цей підхід не дозволяє врахувати систематичні похибки приладу (зміщення нуля по шкалі 2θ , проникнення пучка в зразок на певну глибину). Параметри ґраток ГЦК

твердого розчину, розраховані за положенням ліній (311) α і (222) α та ОЦК твердого розчину за положенням лінії (211) β і (310) β , що приведені на рис. 3.4, а (с. 80), свідчать про некоректність такого підходу. При цьому, значення періодів ґраток подаються з точністю до 5 знаку в нм (с. 124, 125).

4. Яка методика використана в роботі для визначення розмірів областей когерентного розсіяння (ОКР) та значень мікронапруг по фізичному уширенню дифракційних максимумів? Нижня границя достовірного визначення розмірів ОКР методом апроксимації складає ~ 10 нм, тоді як на с. 80 розмір ОКР (рис. 3.4, б) ОЦК твердого розчину становить 5,8 нм, а для ГЦК твердого розчину – 1,8 нм, відповідно. Крім того, на рис. 4.9, (с. 100) значення мікронапруг приведені в МПа ?
5. В роботі отримані покриття методом ХГН з високими механічними властивостями, зокрема, композиційні AlNiCoFeCr BEC – TiB₂ покриття (рис. 5.11, с. 130). Яка природа максимально високих значень мікротвердості, в'язкості руйнування та зносостійкості AlNiCoFeCr BEC – TiB₂ покриттів після відпалу за температури 1000 °С.
6. На рис. 5.14 (с. 135) приведено зміну періодів ґраток при прямому нагріванні від кімнатної температури до 1000 °С для чотирьох (ОЦК, ГЦК, TiB₂, В₄С) фазових складових покриття AlNiCoFeCr BEC – (В₄С-TiB₂). Чи визначались по цим даним коефіцієнти термічного розширення відповідних фаз і як вони корелюють з літературними даними?

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:

Завідувач кафедри фізичного
матеріалознавства та термічної обробки
НН ІМЗ ім. Є.О. Патона
КПІ імені Ігоря Сікорського,
доктор фізико-математичних наук, професор



Мирослав КАРПЕЦЬ



«26» травня 2025 року