

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Єфімова Миколи Олександровича

**“Фізичні засади зміцнення сплавів алюмінію та покриттів,
що містять квазікристали систем Al-Fe-Cr і Al-Cu-Fe”,**

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

1. Загальна характеристика дисертаційного дослідження

Робота Єфімова Миколи Олександровича присвячена актуальній і науково складній проблемі створення новітніх матеріалів з високими фізико-механічними властивостями шляхом зміцнення алюмінієвих сплавів і покриттів з використанням квазікристалічних фаз. Алюмінієві сплави займають провідне місце серед конструкційних матеріалів завдяки низькій густині, технологічності, високій корозійній стійкості. Однак для розширення їх застосування в авіаційній, космічній та енергетичній галузях необхідне істотне підвищення механічних характеристик. Робота дисертанта спрямована на розкриття фізичних механізмів, що дозволяють реалізувати цей потенціал.

Зростаючі потреби в новітніх конструкційних матеріалах з високими експлуатаційними характеристиками, особливо для оборонної, авіаційної, енергетичної та машинобудівної галузей, обумовлюють важливість досліджень у сфері використання квазікристалів в якості зміцнюючих фаз в сплавах алюмінію.

Дослідження охоплює широке коло завдань: від вивчення структури та властивостей квазікристалів систем Al-Fe-Cr і Al-Cu-Fe до розробки ефективних технологій формування зміцнених сплавів та покриттів з використанням нанорозмірних квазікристалічних фаз.

Робота має міждисциплінарний підхід, розмаїття експериментальних методів та глибину фізичного аналізу.

2. Актуальність теми

Тема дисертації є вкрай актуальною, оскільки вона стосується створення матеріалів нового покоління, які здатні працювати в умовах високих температур, інтенсивного зношування та в агресивному середовищі. Квазікристали, що мають унікальні фізичні властивості (висока твердість, зносостійкість, низький коефіцієнт тертя) стали об'єктом

підвищеного наукового інтересу починаючи з 1984 року, коли було вперше відкрито їх існування. Водночас, складність отримання об'ємних зразків квазікристалів та забезпечення високого рівня адгезії квазікристалічних фаз у композитах і покриттях створює низку інженерних викликів, які потребують глибокого аналізу для вирішення фізичних проблем, що виникають при деформації квазікристалів.

Дисертація відповідає державним та світовим науковим пріоритетам у галузі фізики твердого тіла, сприяє розвитку концепції «розумних» матеріалів та має потенціал до практичного використання в промисловості, зокрема в авіа- та моторобудуванні, в енергетиці.

3. Методологічна база дослідження

Дослідження базується на поєднанні експериментальних і теоретичних методів. Автор використовує рентгеноструктурний аналіз, оптичну, скануючу та трансмісійну електронну мікроскопію, стандартні механічні випробування та методи індентування. Окремо варто відзначити застосування методу індентування з різними типами інденторів у широкому температурному діапазоні, що дозволило визначити характер деформації квазікристалів та спостерігати фазові переходи. Дисертація демонструє сучасний рівень виконання експерименту та достовірність отриманих результатів.

4. Новизна наукових положень та висновків сформульованих у дисертації

В дисертації Єфімова М.О. отримано ряд нових наукових результатів, які встановлюють фізичні закономірності щодо механізму деформації квазікристалічних матеріалів систем Al-Cu-Fe та Al-Fe-Cr, як наукової основи для створення вискоефективних сплавів, покриттів та композитних матеріалів. Серед них найбільш значущими вважаю наступні:

- Вперше за допомогою метода локального навантаження інденторами з різними кутами загострення при вершині побудовано криві деформації стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe при різних температурах, що дозволило виявити на кривих наявність стадій зміцнення та розміцнення.
- Для квазікристалів Al-Cu-Fe вперше отримана математична залежність відносної величини модуля пружності (E/E_0) від гомологічної температури (T/T_m) у вигляді полінома другого ступеня та показано, що вона корелює з аналогічною залежністю для ковалентних та іонно-ковалентних кристалів, боридів, карбідів, композитів і металів.

- Дослідження квазікристалів Al-Cu-Fe методом індентування дозволило на основі отриманої температурної залежності твердості розрахувати значення енергії активації руху дислокацій та активаційного об'єму.
- Вперше доведено, що тип кристалічної решітки зміцнюючих часток (а не хімічний склад) визначає пластичність сплавів системи Al-Fe-Cr, які містять до 40 % об. зміцнюючих частинок і що саме квазікристалічна структура цих частинок забезпечує пластичність до 8% при іспитах на розтяг за кімнатною температурою.
- Вперше, базуючись на дослідженні особливостей високотемпературної деформації стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe, запропоновано фізичні принципи отримання покриттів, що містять до 75% квазікристалічної фази, методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення. В роботі показано, що структура таких покриттів, яка забезпечує високі показники твердості та адгезійної міцності, формується завдяки високій швидкості та високій пластичності частинок квазікристалів системи Al-Cu-Fe при температурі 600 °C.
- Вперше розроблено наукові принципи створення композитних шарів, зміцнених стабільними квазікристалами, які демонструють підвищену зносостійкість і твердість.

5. Практичне значення результатів

Результати мають безпосереднє прикладне значення. Запропоновані сплави вже демонструють кращі характеристики при 300 °C, ніж широко використовувані Al-сплави серій 2618, 7075, 6061. Квазікристалічні покриття на основі Al-Cu-Fe мають перспективу застосування в газотурбінних двигунах, поршневих групах, конструкціях з підвищеними вимогами до зношування та корозійної стійкості.

Методики, апробовані в роботі, можуть використовуватися для оптимізації процесів напилення, термічної обробки та легування сплавів.

6. Структура та зміст дисертації, її завершеність та відповідність встановленим вимогам

Дисертаційна робота Єфімова Миколи Олександровича логічно побудована та має структуру, що відповідає вимогам до оформлення докторських дисертацій. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 змістовних розділів, кожен з яких пов'язаний із загальною метою дослідження та послідовно розкриває ключові наукові положення, загальних

висновків, списку використаних літературних посилань, що налічує 316 найменувань сучасної наукової літератури українських і зарубіжних авторів та додатку. Повний обсяг дисертації становить 372 сторінок та містить 188 рисунків та 45 таблиць.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації та її зв'язок з науковими програмами, сформульовано мету та основні задачі дослідження, її наукову новизну та практичну цінність результатів, відображено персональний внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів дослідження, а також про наукові праці, опубліковані за темою дисертації із зазначенням особистого внеску автора, наведено дані про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

Перший розділ присвячено огляду літературних джерел та постановці завдань дослідження. У ньому автор здійснює ґрунтовний аналіз сучасного стану вивчення квазікристалічних матеріалів, зокрема особливостей їхньої структури, електронної будови, механічних характеристик і дефектної підсистеми. Особлива увага приділяється фізичним механізмам зміцнення та пластичності таких систем, а також їх потенціалу в якості зміцнюючої фази у багатофункціональних сплавах і покриттях. На основі аналізу наукової літератури сформульовано мету дослідження та визначено комплекс взаємопов'язаних завдань.

Другий розділ містить опис матеріалів, методів дослідження та метод експериментальних випробувань. Зокрема, подано технології отримання квазікристалічних порошків методом водного розпилення розплаву, методи формування сплавів шляхом гарячої екструзії, а також нанесення покриттів із використанням високошвидкісного повітряно-паливного (HVOF) напилення та низки інших методів газотермічного напилення. Значну увагу приділено опису застосованих методів контролю структури (оптична, скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз) і випробувань на механічні властивості (розтяг, твердість, мікротвердість тощо). Окремо розглядаються методики оцінювання пластичності за даними інденування та визначення залишкових напружень у модифікованих шарах.

У третьому розділі висвітлено результати досліджень механічної поведінки ікосаедричних квазікристалів системи Al-Cu-Fe. В цьому дослідженні автором вдало застосовано методики дослідження механічних властивостей крихких матеріалів при локальному навантаженні індентором. Ці дослідження проведені як при кімнатній, так і при підвищених температурах. Так, в роботі показано, що в квазікристалах на кривих деформації,

отриманих методом індентування, після ділянки деформаційного зміцнення спостерігається ділянка інтенсивного розміцнення, яка зазвичай відсутня в металах та сплавах з кристалічною структурою. Автор пояснює ефект розміцнення квазікристалів в процесі пластичної деформації збільшенням щільності фазонних дефектів, які виникають у квазікристалах при деформації, що і призводить до зменшення квазікристалічного порядку. В кристалічних тілах фазонні дефекти відсутні, тому після ділянки деформаційного зміцнення спостерігається плато, або подальше зростання напруження.

Автор подає результати розрахунків модуля Юнга, коефіцієнту Пуассона та експериментального дослідження зміни рівня мікротвердості в широкому температурному діапазоні. На основі аналізу зміни характеристики пластичності δ_H (що визначається як частка пластичної деформації в загальній пружно-пластичній деформації під індентором) встановлено температуру, вище якої такі квазікристали набувають здатності до макропластичної деформації.

В роботі вперше показано, що залежність відносної величини модуля пружності від гомологічної температури для стабільних ікосаедричних квазікристалів Al-Cu-Fe дуже схожа на таку для ковалентних кристалів, що є підтвердженням того, що міжатомні зв'язки у квазікристалах мають переважно ковалентний характер.

Автором наведено криві деформації, отримані методом індентування, при кімнатній температурі та температурах 200, 400, 550 та 720 °C. В інтервалі 20-400 °C на кривих деформації спостерігається стадія деформаційного зміцнення матеріалу, потім настає стадія деформаційного розміцнення. За температури випробувань 550 та 720 °C деформаційного розміцнення не спостерігається, і характер залежності $\sigma(\epsilon)$ набуває вигляду типового для металевих матеріалів. В роботі доведено, що деформаційне розміцнення квазікристалів системи Al-Cu-Fe зменшується при підвищенні деформації від кімнатної температури до 720 °C. При кімнатній температурі цей ефект максимальний. Дослідження квазікристалів Al-Cu-Fe методом індентування також дозволило на основі залежності $HV(T)$ з використанням методики термоактиваційного аналізу температурної залежності напруження плинності, розробленої В.І.Трефіловим та Ю.В.Мільманом, розрахувати значення енергії активації руху дислокацій $U = 1,68-1,83$ еВ та активаційного об'єму $V = 128-132 \cdot 10^{-24}$ см³, які близькі за величиною до значень U і V для тугоплавких сполук (карбідів, боридів).

Четвертий розділ присвячений аналізу структури та механічних властивостей жароміцних алюмінієвих сплавів системи Al-Fe-Cr, легованих квазікристалічними

наночастинками. У роботі показано, що ці сплави мають характерну двофазну структуру з рівномірним розподілом наноквазікристалів розміром 40–200 нм, які ефективно зміцнюють α -Al матрицю. Описано вплив параметрів термомеханічної обробки, зокрема температури екструзії, на стабільність метастабільних ікосаедричних квазікристалічних фаз. Встановлено, що саме квазікристалічна структура зміцнюючих частинок забезпечує високі механічні характеристики при збереженні пластичності сплаву на рівні 5–8% при 40 % об. зміцнюючих частинок. В роботі вперше запропоновано фізичний механізм забезпечення такої високої пластичності.

У п'ятому розділі розглянуто структуру, властивості та механізм формування квазікристалічних покриттів, отриманих низкою методів газотермічного напилення, і композитних шарів на основі алюмінію, отриманих із використанням водорозпиленних порошків квазікристалів системи Al-Cu-Fe. Особливу увагу приділено впливу температури напилення на збереження квазікристалічної структури, адгезії та фазового складу покриттів. Показано, що під час HVOF напилення формування покриттів відбувається за наступним механізмом: квазікристалічні частинки, що пересуваються із швидкістю не менше за 700 м/с, у процесі ударного навантаження зазнають значної пластичної деформації і закріплюються на підкладці або у шарах покриття з утворенням металургійних зв'язків за механізмом зварювання тиском. Нагрівання частинок газовим потоком до температур 670 ± 50 °C переводить їх у пластичний стан, тому покриття формується без руйнування і розплавлення квазікристалічних частинок. Для таких покриттів характерна мікроструктура, яка складається з щільно упакованих частинок. Рентгенограми з поверхні покриттів відповідали рентгенограмам з порошків, кількість квазікристалічної фази в покритті складала 75 % мас. Поруватість покриттів складала 5 – 7 %.

В роботі було показано, що під час використання інших газотермічних методів напилення (детонаційного, плазмового), де нагрівання частинок у високотемпературному потоці газу, що містить вільний кисень, відбувається вище за температуру плавлення (≈ 1088 °C), внаслідок формування високотемпературного стабільного оксиду Al_2O_3 відбувається зміна хімічного складу сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ за вмістом алюмінію і вихід за межі існування квазікристалічної фази за діаграмою стану. Тому вміст квазікристалічної фази в покритті є нижчим, ніж у вихідному порошку.

Рівень мікротвердості квазікристалічних покриттів Al-Cu-Fe(Sc) за кімнатної температури залежить від співвідношення більш твердої ікосаедричної квазікристалічної

фази (9 ГПа) та більш м'якої кристалічної β -фази (5,5 ГПа). У випадку 20 % мас. квазікристалічної фази в покритті HV = 6 ГПа, при 55 % мас. – HV = 7 ГПа, при 75 % мас. – HV = 7,25 ГПа.

Для оцінки адгезії покриттів було використано 2 типу випробувань: випробування на згин та випробування на відрив клейовим методом. Вимірювання адгезійної міцності на відрив були проведені на покриттях Al-Cu-Fe(Sc), нанесених на підкладки зі сталі та алюмінієвого сплаву. При випробуваннях покриттів, що містять 50 % мас. квазікристалічної фази, руйнування мало змішаний характер – спостерігались місця, де відбувалось відшарування покриття від підкладки та місця, де руйнування проходило шаром паралельним площині покриття. Такі покриття мали найбільшу адгезійну міцність.

У шостому розділі автор розглядає особливості структури приповерхневих шарів, сформованих внаслідок ультразвукової обробки, в яких квазікристалічні частинки є джерелами дислокацій і сприяють формуванню залишкових стискуючих напружень. Завдяки такому підходу досягнуто високі експлуатаційні властивості – зносостійкість, мікротвердість і стабільність від температурних впливів. Запропоновано модель дислокаційної взаємодії в композитних структурах, що містять квазікристали, яка пояснює механізм зміцнення та формування залишкових напружень у таких системах.

Створення приповерхневих композитних шарів, в яких зміцнюючими частинками є стабільні квазікристали Al-Cu-Fe, можна розглядати як новий вид модифікації поверхні алюмінію та його сплавів. Поверхнево залежні властивості (зношування, втома та ін.) можуть бути поліпшеними відповідною модифікацією поверхневої мікроструктури замість зміцнення всього матеріалу. Було показано, що твердість поверхні алюмінію, зміцненого квазікристалічними частинками, підвищуються в 2,6 рази, а сплаву АМг6 – в 1,5. Знос поверхні модифікованого алюмінію зменшується майже в 2 рази, для більш твердого сплаву АМг6 – на 20%.

Усі розділи дисертаційної роботи логічно взаємопов'язані, ґрунтуються на єдиній методологічній платформі та послідовно розкривають хід і результати наукового дослідження, що має як фундаментальне, так і прикладне значення.

7. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень і висновків, сформульованих у дисертації

Слід відзначити, що висновки ґрунтуються на великій експериментальній базі, широкому порівняльному аналізі та сучасному фізичному розумінні механічної поведінки ікосаедричних квазікристалів. Експериментальні результати є достовірними, а висновки, зроблені на їх основі, добре обґрунтованими. Автор не лише інтерпретує дані, а й порівнює їх з літературними результатами, використовуючи аналітичні моделі, зокрема моделі Брауна-Ембюрі для дисперсно зміцнених систем. Можна підкреслити якісне методичне забезпечення експериментальної частини дослідження. Інтерпретація отриманих результатів здійснювалась автором комплексно із залученням повного обсягу інформації про методики та режими формування квазікристалічних покриттів, фізико-механічні характеристики досліджуваних систем, а також порівнянням із результатами інших дослідників. Такий підхід дозволив уникнути внутрішніх суперечностей, забезпечив цілісність роботи та взаємну узгодженість висновків між окремими розділами дисертації.

8. Повнота відображення результатів дисертації в опублікованих наукових працях

Матеріали дисертації повною мірою викладено у 68 наукових працях, з яких 21 стаття (з них 6 статей у реферованих журналах, віднесених до 1-го і 2-го квартилів (Q1 і Q2), 13 статей в журналах, віднесених до 3-го та 4-го квартилів (Q3 і Q4) відповідно до класифікації SCImago, 9 статей у журналах, включених до переліку наукових фахових видань України (категорія «Б»)), 32 тези доповідей на міжнародних і українських наукових конференціях, 2 статті в Енциклопедії Сучасної України та Збірнику «Наука про матеріали: досягнення та перспективи».

9. Дискусійні положення та зауваження щодо змісту та оформлення дисертації

Попри високий науковий рівень роботи, до неї можна висловити низку зауважень:

1. Нетиповим є те, що в першому фрагменті розділу «наукова новизна» фактично містяться п'ять відносно самостійних положень. Це фрагментує і ускладнює сприйняття наукової новизни роботи як цілого.
2. В роботі недостатньо візуалізації отриманих даних.
3. В роботі не наведено чіткого критерію вибору квазікристалів: саме систем Al-Cu-Fe та Al-Fe-Cr та їх переваги порівняно з іншими.

4. В розділі III, присвяченому ікосаедричним квазікристалам Al-Cu-Fe, фігурує скандій. Із яких міркувань?
5. Можна було б приділити більше уваги порівнянню отриманих результатів із закордонними аналогами (зокрема, японської школи з вивчення квазікристалів систем Al-Cu-Fe та Al-Fe-Cr).
6. Не досліджено поведінку матеріалів при циклічному навантаженні (втом, повзучість);
7. Не враховано вплив різниці коефіцієнтів теплового розширення квазікристалів Al-Cu-Fe і матеріалу підкладки на адгезійну міцність покриттів.
8. Автор стверджує, що інтерметаліди та квазікристалічні частинки мають майже однаковий склад, але різну кристалічну структуру та властивості. В роботі не чітко викладено, чому при однаковому складі формується саме одна або інша фаза. Чи обумовлено це кінетикою кристалізації?
9. Твердість і пластичність розраховано за методами індентування, однак не згадується, чи враховано розмірний ефект при індентуванні. Чи проводилась перевірка залежності твердості від навантаження? Це критично для наноструктурованих матеріалів.
10. В дисертаційній роботі є певна кількість помилок орфографічного характеру, на деяких рисунках нечітко вказані масштабні мітки.

Проте наведені зауваження не є принциповими, не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому і можуть бути враховані у подальших дослідженнях

10. Висновок

Дисертаційна робота Єфімова М.О. на тему «Фізичні засади зміцнення сплавів алюмінію та покриттів, що містять квазікристали систем Al-Fe-Cr і Al-Cu-Fe» є завершеним самостійним дослідженням, в якому вирішено важливу наукову проблему розробки фізичних засад створення високоміцних станів у сплавах і покриттях на основі алюмінію з використанням стабільних та метастабільних нанорозмірних квазікристалічних фаз.

Основні наукові результати, сформульовані в дисертаційній роботі, мають істотну новизну, підтверджені експериментально, є достовірними та мають практичну значущість. Матеріали дисертації повністю відображені в статтях, які відповідають вимогам до публікацій, що презентують результати досліджень, а також пройшли належну апробацію на міжнародних наукових конференціях.

За своїм змістом, обсягом виконаних досліджень, науковим рівнем і ступенем обґрунтованості висновків дисертаційна робота Єфімова М.О. «Фізичні засади зміцнення

сплавів алюмінію та покриттів, що містять квазікристали систем Al-Fe-Cr і Al-Cu-Fe» подана на здобуття наукового ступеню доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. відповідає вимогам «Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктор філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах)», затвердженою постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 р. №261 (зі змінами і доповненнями, внесеними постановами Кабінету Міністрів України від 3 квітня 2019 року № 283 та від 19 травня 2023 року №502), а її автор – Єфімов Микола Олександрович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент

Доктор фізико-математичних наук, професор, член-кореспондент НАН України,
Заслужений діяч науки і техніки України,
професор кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Сергій СИДОРЕНКО

7.08.2025 року

Підпис д.ф.-м.-н. професора Сидоренка С.І. засвідчую

