

Відгук офіційного опонента

на дисертаційну роботу Полярус Олени Миколаївни

«ФИЗИКО-ХІМІЧНІ ПРИНЦИПИ ВИБОРУ СТРУКТУРНИХ СКЛАДОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМ NiAl/NiTi-MeB_2 З ПІДВИЩЕНИМИ ЗНОСО- ТА КОРОЗІЙНОЮ СТІЙКІСТЮ»

Актуальність теми дисертаційної роботи

Використання композиційних порошкових покриттів є могутнім резервом підвищення ефективності і подальшого розвитку ряду провідних галузей техніки. Завдяки сполученню в одному матеріалі речовин з різними фізико-хімічними і механічними властивостями, композиційні покриття мають унікальні показники міцності, термостійкості, зносостійкості тощо. Однак, незважаючи на істотні успіхи в галузі матеріалознавства композиційних порошкових покриттів, існує цілий ряд проблем, які ще вимагають свого рішення. Серед них найбільш актуальною є проблема забезпечення надійного з'єднання порошкового наповнювача з інтерметалідною матрицею та покриття з основою для максимальної реалізації їх властивостей і гарантії працездатності покриття протягом необхідного періоду експлуатації. Одним із перспективних напрямків у вирішенні цієї проблеми є створення складу і технологій газотермічного, плазмового та детонаційного напилення нових композиційних покриттів $\text{NiAl/NiTi-Ti}(\text{Cr,Zr})\text{B}_2$. У той же час практичне застосування цих технологій гальмується через нестабільність структури та властивостей отриманих покриттів. Для вирішення цієї проблеми потрібні комплексні експериментальні та теоретичні дослідження як механізмів і кінетики структуроутворення напилених шарів, так і факторів, що впливають на їх властивості. Тому дослідження особливостей фазоутворення та зношування в широкому діапазоні температур, швидкостей та навантажень, а також в умовах дії агресивних середовищ, проведені в дисертаційній роботі О.М.Полярус, направлені на розробку принципів вибору структурних складових композиційних порошкових матеріалів систем $\text{NiAl/NiTi-Ti}(\text{Cr,Zr})\text{B}_2$, є безумовно актуальні. Цей висновок також підтверджує виконання дисертації в рамках наступних наукових програм Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, затверджені відповідними розпорядженнями Президії НАН України та постановами Бюро ВФТПМ НАН України: III-33-12 (Ц) “Розробка принципів структурної інженерії зносостійких (на основі твердих сплавів) покриттів нового

покоління з використанням електрофізичних методів поверхневої обробки” (0112U2099, 2012-2016 pp.); III-15-13 “Розробка фізико-хімічних принципів створення композиційних матеріалів систем (Ni,Fe)Al-Me(IV)-B₂ та покриттів із них з підвищеною корозійною стійкістю та зносостійкістю” (0113U000314, 2013-2015 pp.); I-2-15 “Розробка нових композиційних матеріалів та покриттів із них з підвищеними жаро- та зносостійкістю для захисту деталей авіаційної та наземної техніки” (0115U007090, 2015 p.); IV-6-16 “Розробка нових композиційних матеріалів на основі інтерметалідів для захисту деталей суднобудівельної промисловості та гідроенергетичного обладнання від корозії та кавітаційного зношування” (0116U004895, 2016 p.); III-20-16 “Розробка технологічних принципів отримання нових зносо- й корозійностійких газотермічних та електроіскрових покриттів системи NiAl-CrB₂ і дослідження їх поведінки в умовах високих (до T=1000°C) температур” (0116U004774, 2016-2018 pp.); II-8-16 (P) “Розробка композиційних матеріалів системи TiCrB₂-NiAlCr та технології нанесення захисних покриттів із них на деталі, що працюють в екстремальних умовах” (0116U002996, 2016–2020 pp.); I-3-17 “Нові композиційні матеріали та покриття для захисту деталей гідроенергетичного обладнання від кавітаційного та корозійного зношування” (0117U006185, 2017 p.); II-7-17 “Перспективні композиційні матеріали на основі інтерметалідів систем Ni-Al, Ni-Ti, Ti-Al, Fe-Al для захисту деталей двигунів автомобільної, авіаційної та гідроенергетичної промисловості” (0117U006184, 2017-2018 pp.); III-34-17 (Ц) “Розробка фізико-хімічних принципів створення нових композиційних порошкових матеріалів на основі самофлюсівних сплавів систем Ni(Fe)CrBSiC з добавками тугоплавких сполук титану та хрому для газотермічних та електроіскрових покриттів з підвищеною зносостійкістю” (0117U002452, 2017–2021 pp.); III-11-19 “Розробка технологічних принципів отримання нових композиційних матеріалів на основі інтерметалідів NiAl(Ti) для захисту деталей гідроенергетичного обладнання від дії агресивних водних середовищ, корозійного та гідроабразивного зношування” (0119U100661, 2019– 2021 pp.); III-3-22 “Технологічні основи формування нових композиційних матеріалів і покриттів на основі боридів титану, хрому, алюмінію для роботи в умовах агресивних корозійних середовищ” (0122U001218, 2022–2024 pp.).

Ступінь обґрунтованості, достовірності та новизна наукових положень, висновків, рекомендацій

Достовірність експериментальних результатів, обґрунтованість наукових висновків і рекомендацій, які впливають із дисертаційної роботи

О.М.Полярус, не викликають ніяких сумнівів. Дослідження виконані із залученням сучасного експериментального обладнання та комп'ютерної техніки. Заслуговує на увагу комплексний підхід автора до вирішення поставлених питань. Отримані результати корелюють із результатами інших дослідників. Вони апробовані на авторитетних міжнародних та всеукраїнських науково-технічних та науково-практичних конференціях, опубліковані у виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних, та в провідних вітчизняних фахових спеціалізованих виданнях.

Дисертаційна робота О.М.Полярус складається з анотації двома мовами, вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел та 8 додатків. У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, описано об'єкт, предмет та методи досліджень, показано наукову новизну і практичне значення дисертаційної роботи.

Перший розділ містить літературний аналіз сучасного стану наукової діяльності в галузі розробки зносостійких та корозійностійких композиційних порошкових матеріалів для нанесення захисних покриттів високотемпературного призначення. Висвітлені структура та властивості існуючих порошків, механізми зношування композиційних покриттів на їх основі в абразивних, гідроабразивних, корозійних середовищах, галузі їх застосування, методи нанесення тощо. Обґрунтований вибір інтерметалідів NiAl, NiTi та диборидів титану, хрому, цирконію як вихідних складових для розробки композиційних порошкових покриттів різного призначення.

У другому розділі охарактеризовано вихідні матеріали та технології виготовлення порошків і композиційних покриттів, а також детально описано експериментальні методики, зокрема метод лежачої краплі, металографічного, диференціально-термічного, рентгенофазового та мікрорентгеноспектрального аналізів, трансмісійної електронної мікроскопії із залученням рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії, визначення мікротвердості, дослідження високотемпературного окиснення, триботехнічних і корозійних властивостей, адгезійної міцності тощо.

Третій розділ присвячено дослідженню особливостей контактної взаємодії в системах NiAl(NiTi)-MeB₂. Описано кінетику змочування інтерметалідами NiAl і NiTi диборидів титану, хрому та цирконію, визначено структурний і фазовий склад зон контактної взаємодії. Зазначено, що для систем NiTi-ZrB₂ та NiTi-CrB₂ характерною є активна хімічна взаємодія з утворенням нових фаз, тоді як для системи NiTi-TiB₂ така взаємодія практично відсутня.

У четвертому розділі подано результати дослідження структури, фізико-хімічних та механічних властивостей композиційних порошкових матеріалів на основі інтерметаліду NiAl. Показано, що структура всіх

спечених композиційних матеріалів являє собою інтерметалідну матрицю NiAl, в якій рівномірно розподілені частинки диборидів титану, цирконію та хрому. В системі NiAl-CrB₂ встановлено утворення нової боридної фази. Наведено відомості про агрегатну твердість, особливості окиснення за різних температур, абразивного і термоерозійного зношування.

У п'ятому розділі висвітлено результати дослідження структури та властивостей композиційних порошкових матеріалів на основі нікеліду алюмінію з метою розробки технології нанесення зносостійких газотермічних покриттів. Визначено технологічні параметри отримання композиційних порошкових матеріалів на основі систем NiAl-MeB₂ за трьома технологіями (конгломерування на органічній зв'язці, гарячого пресування та рідкофазного спікання з подальшим подрібненням спеків). Встановлено структурно-фазовий склад отриманих газотермічних покриттів. Зазначено, що заявлений 15-% вміст наповнювача забезпечує лише технологія гарячого пресування.

Шостий розділ присвячено дослідженню зносостійкості і механізмів зношування розроблених композиційних плазових покриттів. Наведено результати порівняльних триботехнічних випробувань інтерметалідного покриття та композиційних покриттів з 5%, 15% та 30% зміцнюючої боридної фази. Описано оксиди, що утворюються на поверхні тертя досліджених покриттів. Визначено склад покриттів, що мають найбільшу високотемпературну зносостійкість.

У сьомому розділі описано результати дослідження корозійної та кавітаційної стійкості композиційних матеріалів на основі інтерметаліду NiAl та NiTi у водних середовищах. Встановлено, що матеріал NiAl-CrB₂ не відповідає вимогам, які висуваються до корозійностійких матеріалів, що працюють у морській воді. Зазначено, що інтерметалід NiTi та композиційні матеріали на його основі практично не кородують в умовах електрохімічної корозії. Ці ж матеріали, особливо зміцнені диборидом хрому, мають високу стійкість до кавітаційного і гідроабразивного зносу.

Додатки містять список публікацій здобувача та документи, що підтверджують практичне значення результатів дисертаційної роботи.

Ступінь новизни виконаних у дисертаційній роботі О.М.Полярус досліджень визначається тим, що більшість результатів отримана автором уперше. Серед них наступні:

- кінетика змочування та закономірності формування структури зон контактної взаємодії між нікелідами алюмінію/титану і диборидами титану/хрому/цирконію;

- закономірності високотемпературного окиснення композиційних порошкових матеріалів систем NiAl-Ti(Cr,Zr)B_2 , пов'язані з селективним окисненням диборидів та інтерметалідів;
- зміна абразивного механізму зношування NiAl на оксидний механізм після введення наповнювачів Cr(Ti,Zr)B_2 , що забезпечило майже дворазове підвищення зносостійкості газотермічних композиційних покриттів;
- результати високотемпературних триботехнічних випробувань оксидних покриттів ZrO_2 (YSZ), TiO_2 , Cr_2O_3 в парі з інтерметалідним покриттям NiAl ;
- особливості абразивного зношування під час стреч-тестів композиційних порошкових матеріалів систем NiAl-MeB_2 (Me-Ti,Cr,Zr);
- відомості про механізм високотемпературного термоерозійного зношування композиційних матеріалів на основі NiAl з добавками диборидів;
- результати визначення стійкості композиційних порошкових матеріалів систем NiAl-MeB_2 (Me-Ti,Cr,Zr) в умовах електрохімічної корозії (у морській воді), кавітаційного і гідроабразивного зносу;
- технологічні підходи до створення нових композиційних порошкових матеріалів систем NiAl(Ti)-MeB_2 (Me-Ti,Cr,Zr), які полягають у консолідації порошків шляхом рідкофазного спікання або гарячого пресування з подальшим подрібненням спеків;
- рекомендації щодо газотермічного і детонаційного напилення розроблених композиційних порошкових матеріалів.

Практичне значення отриманих результатів

Окрім відзначених вище наукових результатів, наведених у дисертаційній роботі О.М.Полярус, необхідно вказати ще на ряд її достоїнств, що мають практичне значення. Стендові випробування в умовах ДП «Конструкторське бюро «Південне» ім. М.К.Янгеля» лопаток турбокомпресору турбореактивного двоконтурного двигуна, торці яких були зміцнені покриттям $\text{NiAl-15\% CrB}_2$, показали, що їх зносостійкість за 500°C в 1,5-1,8 разів вища, порівняно з типовими лопатками (акт технічного випробування від 18.06.2015 р.). Промислово-технічні випробування на АТ «Сумське машинобудівне науково-виробниче об'єднання-ІНЖИНІРІНГ» газотермічних композиційних покриттів $\text{NiAl-(15-30) мас.\% CrB}_2(\text{TiB}_2, \text{ZrB}_2)$, нанесених на опірні шийки відцентрованого секційного насосу ЦНС 180-1900-3Т-М, засвідчили підвищення стійкості поверхні валу з розробленими покриттями в 1,3–1,8 рази порівняно з традиційними матеріалами (акт промислово-технічного випробування №65-1/34 від 11.10.2023 р.). Комплексні випробування експериментальних зразків композиційних матеріалів $\text{NiTi-30 мас.\% CrB}_2(\text{TiB}_2, \text{ZrB}_2)$ в умовах ТОВ «Композиційні системи» (м. Запоріжжя) показали, що стійкість розроблених матеріалів у

морській воді збільшується в 1,5–1,8 рази порівняно з застосовуваними матеріалами (акт технічного випробування №16/10 від 10.10.2023 р.). Результати промислово-технічного випробування на ТОВ «ТРІЗ ЛТД» (м. Суми) захисних втулок масляних ущільнень відцентрованого насосу з нанесеними на його поверхню газотермічними покриттями з композиційних порошків NiAl -(15–30) мас.% $\text{CrB}_2(\text{TiB}_2, \text{ZrB}_2)$, проведені в період з 15.07.2021 р. по 20.01.2022 р., продемонстрували збільшення стійкості в 1,2–1,3 рази порівняно зі втулками, що застосовують на підприємстві (акт промислово-технічного випробування, додаток 4). Автором розроблені Технічні умови ТУ У 25.6-05416930-049-023 «Композиційні порошкові матеріали систем інтерметалід NiTi -диборид хрому для детонаційного напilenня» та Технічні умови ТУ У 25.6-05416930-049-024 «Композиційні порошкові матеріали систем інтерметалід NiAl -диборид титану/хрому/цирконію для газотермічного напilenня», що набули чинності 09.09.2025 р.

Таким чином, комплекс виконаних автором досліджень не обмежується лабораторними випробуваннями, а є вельми корисний матеріал для застосування на практиці. Завдяки цьому дисертаційна робота О.М.Полярус є завершеною науково-дослідною працею.

Повнота викладення результатів дисертації в опублікованих працях

Основні результати роботи повністю викладено в 51 науковій праці, з яких 17 статей опубліковано у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, 9 статей – у наукових періодичних виданнях України, що входять до Переліку наукових фахових видань МОН України категорій «А» і «Б» та 3 статті в наукових фахових виданнях без категорії, 22 публікації за матеріалами доповідей на міжнародних конференціях. Об'єм представленої дисертації, одержані нові результати, документи, що підтверджують практичне значення, рівень наукових публікацій свідчать про завершеність роботи в цілому і її важливість для науки й вітчизняної промисловості. Автореферат достатньо повно відображає зміст дисертації.

Зауваження щодо змісту та оформлення дисертації і автореферату

1. Описуючи зону контактної взаємодії між ZrB_2 і NiAl , автор стверджує, що «при взаємодії інтерметаліду з боридом відбувається утворення евтектики, з якої в результаті високої швидкості охолодження випадають вторинні зерна ZrB_2 » (с. 105). Але з таким твердженням автора важко погодитися, оскільки з мікроструктури, наведеної на рис. 3.2, видно, що евтектика наслідує форму росту первинних кристалів ZrB_2 . Більш того, за великих швидкостей

оходження повинно спостерігатися подавлення виділення вторинної фази, а не навпаки.

2. Відповідно до таблиці хімічного складу фаз, наведеної на рис. 3.3, у структурі зони контактної взаємодії між ZrB_2 і $NiAl$ спостерігається не фаза $NiAl$ (фаза 2), а фаза Ni_3Al , легована Zr і B , яка ймовірно утворює з фазою $(Ni,Zr)_3B$ евтектику. Також, якщо наведені в табл. 3.1 результати визначення хімічного складу фаз вказані в атомних відсотках, то біла фаза має формулу Al_3Ni_5 , а не $NiAl$, темна фаза – CrB , а не CrB_2 , а формулу світло-сірої фази слід було б записати не $NiCrB$, а $(Cr,Ni)B$, оскільки вміст хрому перевищує вміст нікелю більш ніж у 20 разів (с. 108).

3. Аналізуючи процес окислення досліджених композиційних матеріалів $NiAl-MeB_2$ автор часто описує утворення на їх поверхні лише окислів алюмінію і бору (наприклад, табл. 4.2), забуваючи вказати на наявність певної кількості окислів нікелю та/або нікельвмістних комплексних сполук, про що свідчать результати, зокрема, Оже-спектроскопії (рис. 4.17, 4.20). Також сумнівним є одночасне утворення окислів TiO_2 і $(Ti,Al)O$ на поверхні матеріалів $NiAl-TiB_2$, враховуючи малий вміст поверхневого титану після окислення порівняно з вмістом кисню (табл. 4.2).

4. На наш погляд, у роботі бракує доказів того, що фаза, багата на нікель і хром, яка утворюється по границям дендритів на основі алюмінію в сферичній частинці в структурі матеріалів $NiAl-CrB_2$, знаходиться в аморфному стані (с. 228-229). Структуру цієї фази можна підтвердити лише методом електронної дифракції, який завдяки високій локальності дозволяє аналізувати дифракційні картини тільки від досліджуваної фази. Тоді як міркування автора щодо структурних змін, пов'язаних з цією фазою, можна пояснити багатьма іншими причинами. Аналогічне зауваження стосується і утворення аморфного оксиду алюмінію на поверхні матеріалу $NiAl-TiB_2$ (с. 136).

5. Автор часто неправильно використовує термін «кристаліт», оскільки кристаліт є складовою частиною полікристалічної фази. Тому фрази «кристаліти CrB_2 оточені ланцюгом кристалітів $NiAl$ » або «кристаліти утворюють колонії» (с. 201) не мають сенсу. В цьому контексті слід використовувати терміни «фаза» або «кристал». Це ж зауваження стосується терміну «зерно», який є синонімом терміну «кристаліт» і яким автор користується в неправильному сенсі.

6. В цілому висвітлення результатів роботи в дисертації справляє гарне враження як своєю послідовністю, так і чіткістю викладення. Однак, у роботі присутні деякі неточності. Наприклад, кут, який встановлюється наприкінці змочування, автор називає контактним. Хоча із залежностей, наведених на

рис. 3.1 і 3.8, впливає, що такий кут є квазірівноважним і його треба називати крайовим. Слід також зауважити щодо використання автором деяких невдалих виразів, а саме: «процеси..., такі як сила... і енергія...» (с. 101) або віднесення до фаз «краплі та підкладки» (с. 117). Ендотермічний пік при нагріванні зразка NiAl-CrB_2 може відповідати не утворенню, а плавленню нової боридної фази (с. 129) тощо.

7. Серед зауважень щодо оформлення роботи слід зазначити такі. В методиці відсутня інформація про те, в яких відсотках вказаний склад досліджених матеріалів, а також про похибки вимірювання деяких характеристик, наприклад температури. На термограмах, наведених на рис. 4.1-4.3, не вказано, яка характеристика слугує ординатою. Аналогічне зауваження до гістограм на рис. 4.31 та інших. В роботі використані позасистемні одиниці вимірювання характеристик, а саме мікроміцності Н/мм^2 (с. 95, с. 160) або тиску кг/см^2 (с. 194) та мм.рт.ст. (с. 195). За одиниці вимірювання навантаження вказані МПа, Г, кг, Н тощо, хоча бажано було привести всі значення до єдиного вигляду. Як одиниці інтенсивності зношування використані г (с. 163) та $\text{мм}^3/\text{Нм}$ (с. 214), хоча в таких одиницях зазвичай вимірюють відповідно втрату маси та питому швидкість зносу.

Висновок про відповідність дисертації встановленим вимогам

Зроблені зауваження не мають принципового характеру, який би стосувався суті дисертаційної роботи. В цілому можна заключити, що дисертантом отримані нові наукові результати, що дозволило вирішити важливу науково-технічну проблему, яка полягає у визначенні фізико-хімічних принципів вибору структурних складових композиційних порошкових матеріалів на основі систем NiAl(Ti)-MeB_2 (Me-Ti, Cr, Zr) з метою підвищення зносо- та корозійної стійкості шляхом дослідження процесів змочування та фазоутворення при міжфазній взаємодії компонентів, вивчення механізмів зношування в широкому діапазоні температур, швидкостей та навантажень, а також в умовах дії агресивних середовищ.

На підставі вищесказаного можна зробити висновок про те, що дисертаційна робота Полярус Олени Миколаївни «Фізико-хімічні принципи вибору структурних складових композиційних матеріалів на основі систем NiAl/NiTi-MeB_2 з підвищеними зносо- та корозійною стійкістю» відповідає всім вимогам п. 9, 11, 12, 13, 14 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р., зі змінами, затвердженими постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. і нормативними документами

Міністерства освіти і науки України, до актуальності, методичного рівня, змісту, наукової новизни, практичного значення, оформлення тощо, є завершеною кваліфікаційною науковою роботою, а її автор Полярус Олена Миколаївна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство.

Офіційний опонент –

провідний науковий співробітник
відділу надпровідних магнітних систем (№2),
доктор технічних наук, професор

 Олена Сухова

Підпис Олени Сухової підтверджую.

Вчений секретар Інституту транспортних
систем і технологій НАН України
кандидат фізико-математичних наук, доцент


Валентина Огліх

