

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Поліщука Сергія Станіславовича „Структура і фізико-механічні властивості покриттів на основі алюмінію з квазікристалічними та апроксимантними фазами”, представлену на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 — фізика металів.

Дисертаційна робота С. С. Поліщука присвячена дослідженню закономірностей формування квазікристалічних та апроксимантних фаз в системах на основі алюмінію, розробці методики вимірювання в них макронапружень, визначенню оптимальних умов для отримання бездефектних матеріалів на основі фаз складної кристалічної будови та встановленню впливу хімічного та фазового складу на стабільність, механічні та фізичні властивості покриттів.

Актуальність теми дисертаційної роботи обумовлена тим, що сплави зі складною кристалічною будовою, до яких відносять квазікристали і близькі до них кристалічні апроксиманти, характеризуються унікальним поєднанням таких властивостей, як відносно високі значення твердості і модуля пружності, низький коефіцієнт тертя, високий питомий опір, низька теплопровідність, висока корозійна стійкість, низький коефіцієнт змочування, високий питомий електроопір та ін. Завдяки таким властивостям квазікристали і апроксиманти знаходять широке застосування в техніці.

На основі дослідження літературних джерел можна зробити висновок, що на властивості квазікристалічних та апроксимантних матеріалів впливає низка взаємопов'язаних структурних особливостей. Надзвичайно важливу роль відіграють хімічний склад, розмір структурних елементів, рівень макронапружень, наявність додаткових кристалічних фаз та домішок. Тому дослідження закономірностей формування квазікристалічних та апроксимантних фаз, розробка методики вимірювання в них макронапружень, визначення оптимальних умов для отримання бездефектних матеріалів на основі сплавів зі складною кристалічною будовою та встановлення впливу хімічного та фазового складу на їх стабільність, механічні та фізичні властивості є **актуальною науковою проблемою**.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що:

1. Встановлено фізичні умови формування квазікристалічних та апроксимантних структур безпосередньо в процесі фізичного осадження парової фази на прикладі систем Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe, Al-Co та визначено вплив температури осадження на параметри мікроструктури і структурну досконалість квазікристалів та апроксимантів.

2. Вперше визначено комплекс механічних, трибологічних, дисипативних та електрофізичних властивостей гомогенних та гетерогенних покриттів систем Al-Cu-Fe та Al-Cr-Fe, що містять квазікристалічну або апроксимантну фази. Запропоновано пояснення відмінності механізмів дисипації енергії в наноструктурованих та гетерогенних покриттях Al-Cu-Fe та Al-Cr-Fe.

3. Встановлено, що в результаті осадження квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe при високих температурах на підкладки, матеріал яких характеризується низьким коефіцієнтом термічного розширення, і подальшого охолодження до кімнатної температури в покриттях розвиваються розтягуючі напруження, величина яких може досягати 1100 МПа. Промодельовано розподіл залишкових напружень у квазікристалічних покриттях, осаджених на різні типи підкладок при різних типах прошарків.

4. Встановлено, що основним механізмом релаксації напружень у квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe є наскрізне розтріскування і визначено значення критичного коефіцієнта інтенсивності напружень матеріалу квазікристалічного покриття: $K_{Ic} = (1,6 \pm 0,1) \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

5. Вперше розроблено методику оцінки макронапружень у квазікристалічних покриттях рентгенівським методом. На основі експериментально отриманих значень макронапружень, лінійного коефіцієнту термічного розширення (ЛКТР) та критичного коефіцієнта інтенсивності напружень у квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe визначено значення їх критичної товщини в залежності від ЛКТР підкладки та температури осадження, вище якої стає ймовірним їх наскрізне розтріскування.

6. Встановлено фізичні умови формування апроксиматної фази $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ в процесі реакційної дифузії в багатошарових фольгах системи Al-Cu і визначений вплив періоду модуляції евтектичних багатошарових фольг Al-Cu на послідовність

і температурний діапазон реакцій у фольгах при нагріванні. В рамках запропонованого фізичного пояснення впливу періоду модуляції на фазоутворення у багатошарових фольгах Al-Cu, показано, що утворення фаз Al_2Cu , і $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ відбувається переважно на міжфазних границях між шарами Al і Cu, а також між шарами Al_2Cu і Cu, відповідно, тоді як утворення фази $\beta_1\text{-AlCu}_3$ відбувається на границях стовпчастих зерен Cu.

7. Вперше встановлено, що зменшення розміру зерен в квазікристалічних та апроксимантних матеріалах до наномасштабних величин приводить до значного зростання їх власної демпфуючої здатності при підвищених температурах. Показано, що температурна залежність демпфуючої здатності в наноструктурованих СКБ-матеріалах має пороговий характер: демпфування починає експоненціально зростати при температурах вищих 500 К. При цьому демпфуюча здатність цих матеріалів має слабку залежність від амплітуди деформації в температурному діапазоні 300 ÷ 00 К. Така поведінка пов'язується зі зміною механізму дисипації енергії при переході від мікро- до субмікро- та наномасштабного розміру зерен у вакуумних СКБ-конденсатах з дислокаційного на переважно зернограничний.

8. Визначено, що демпфуюча здатність гетерофазних покриттів $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ на основі жорсткої матриці з γ -фази у 2–2,5 рази вища, ніж у гетерофазного покриття $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_8$ на основі м'якої алюмінієвої матриці. Крім того, покриття $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ характеризується наявністю максимуму на амплітудній залежності демпфуючої здатності, тоді як покриття $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_8$ демонструє її монотонне зростання, що пов'язане із різними механізмами розсіяння енергії в них. Припускається, що основним механізмом розсіяння механічної енергії в покритті $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ із жорсткою матрицею з γ -фази є тертя країв нанотріщин, в той час як в покритті $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_8$ — розсіяння через рух дислокацій і зернограничної дифузії

Обґрунтованість та достовірність отриманих автором експериментальних даних підтверджується комплексом використаних сучасних методів: рентгеноструктурного аналізу, текстурного аналізу, електронної мікроскопії, моделювання розподілу залишкових напружень, дослідження залишкових напружень у покриттях рентгенівським методом і методом Стоні, калориметрії,

дюрOMETричного та трибологічного дослідження, аналізу дисипативних та електрофізичних властивостей. При цьому основні результати роботи, отримані різними методами, добре узгоджуються між собою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділах будови та властивостей твердих розчинів та фізики дисперсних систем Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України в рамках наступних тем:

- цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій”;

- цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України “Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин” („Ресурс”);

- міжнародного проєкту «Development of wear resistant coatings based on complex metallic alloys for functional applications» в рамках програми FP7-NMP – Specific Programme "Cooperation": Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and New Production Technologies.

Здобувач приймав участь у зазначених проєктах та темах як виконавець наукових досліджень. Автором встановлені фізичні закономірності формування квазікристалічної або апроксимантної структури безпосередньо в процесі фізичного осадження парової фази в системах сплавів Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe, Al-Co, або шляхом твердофазних реакцій при відпалі попередньо осаджених плівок та фольг. Автором особисто проаналізовано оптимальні умови для мінімізації залишкових напружень в покриттях з метою запобігання їх розтріскуванню.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені в дисертаційній роботі закономірності напруженого стану в квазікристалічних покриттях, отриманих методами фізичного осадження, дозволяють визначити оптимальні умови, необхідні для формування бездефектних покриттів із квазікристалічною структурою, а саме величину критичної товщини, вище якою спостерігається їх розтріскування. Це дозволило створити фізико-технічні основи одержання товстих покриттів на основі квазікристалічної або апроксимантної структури, які можуть бути використані як покриття функціонального призначення.

Представлені в дисертаційній роботі результати в повній мірі відображені в 37 публікаціях в рецензованих фахових журналах (21), а також в матеріалах та тезах конференцій (16).

Зміст автореферату ідентичний основним положенням дисертації. У ньому викладені мета та задачі дослідження, наукова новизна отриманих результатів, методики досліджень, основні результати та висновки. Автореферат оформлений належним чином.

Зауваження щодо дисертаційної роботи.

1. У вступі (с. 9) говориться, що «існуючі методи отримання плівок та покриттів з квазікристалічною структурою базуються на наступних явищах: ...твердотільна дифузія (відпал осаджених при низьких температурах плівок)». Але далі повідомляється, що «функціональні покриття із СКБ фазами зазвичай осаджуються при підвищених температурах підкладки», тобто між цими ствердженнями бачиться протиріччя.

2. Одним з пунктів мети дисертаційної роботи є встановлення впливу параметрів структури на механічні та фізичні властивості квазікристалічних або апроксимантних фаз. Для кращого розуміння доцільно було б конкретизувати про які параметри йде мова.

3. На стор. 15 говориться про демпфуючу здатність квазікристалічних та апроксимантних матеріалів, але не конкретизовано, до якого явища відноситься ця здатність.

4. Низка рисунків містить декілька зображень або графіків, які не позначені літерами а, б,...та відсутнє відповідне пояснення в підпису до рисунка. Зокрема, на рис. 1.13, 1.15 та 1.21 зображені різні кластери, але вони не позначені, і тільки вузький спеціаліст може відрізнити додекаедр від ікосаедра.

5. На стор. 91 та 96 автором приведені невдалі формулювання, а саме: «Квазікристали не мають макропластичності аж до температур $T_{db} \approx 0.8-0.85 T_m$ » та «Електронно-променева технологія.....виробляє паровий потік». Більш правильним було б сказати, що квазікристали не виявляють макропластичності, а в електронно-променевій технології формується паровий потік.

6. В принциповій схемі установки для магнетронного напилення плівок (рис. 2.4) є блок з надписом «вторинний вакуум». В опису цієї установки треба було би пояснити, що означає це визначення.

7. На рис. 3.4 та 4.17 приведена типова мікроструктура поперечного перерізу покриття. Але роздільна здатність цих зображень не дає можливості з'ясувати, якою саме є мікроструктура покриття.

8. На рис. 3.26 та 4.17 не позначено, де підкладка, а де покриття.

9. В підпису до рис. 4.18 не позначено, до якого з покриттів відносяться приведені дифрактограми.

10. Незрозуміло, яку інформацію несе вираз $G = Z\sigma^2 h / E_f$ в заголовку на рис. 4.20.

11. При цитуванні літератури в дисертації наводяться прізвища авторів в одних випадках в перекладі на українську мову, а в інших – в оригінальному (англійському) написанні.

12. На стор. 105 говориться, що експерименти проводили в системах Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe, Al-Cu-Fe-Cr, Al-Co та інших. Не конкретизовано, які саме системи підпадають під позначення «інші».

13. На стор. 225 сказано, що «мікронапруження, в основному, пов'язані з мікроскопічною неоднорідністю зерен». В тексті дисертації не пояснено, що мається на увазі під цією неоднорідністю.

Зроблені зауваження не знижують цінності одержаних у дисертаційній роботі результатів, не ставлять під сумнів достовірність та обґрунтованість основних положень, що виносяться на захист і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Загальні висновки по роботі. В цілому вважаю, що дисертаційна робота Поліщука С. С. являє собою цілеспрямоване завершене дослідження, яке виконане на високому науковому рівні та становить науковий інтерес як в науковому, так і практичному відношенні. В дисертаційній роботі набули розвитку фізичні уявлення про структуроутворення в квазікристалічних або кристалічних апроксимантних фаз у вакуумних конденсатах на прикладі сполучень Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe, та Al-Co. Досліджено причини виникнення в квазікристалічних покриттях залишкових напружень та механізму їх релаксації, зв'язок механічних властивостей

квазікристалічних покриттів із їх структурними характеристиками, температурну залежність демпфуючої здатності наноструктурованих матеріалів зі складною кристалічною будовою.

Висновок. Дисертаційна робота „Структура і фізико-механічні властивості покриттів на основі алюмінію з квазікристалічними та апроксимантними фазами” за актуальністю, ступенем обґрунтованості наукових положень, фундаментальною та практичною цінністю, обсягом та рівнем одержаних результатів, повнотою їх викладення в опублікованих працях повністю відповідає вимогам ДАК МОН України щодо докторських дисертацій, а її автор, Поліщук Сергій Станіславович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 — фізика металів.

Офіційний опонент

Доктор фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник,
провідний науковий співробітник
відділу фізичного матеріалознавства тугоплавких сполук
Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України

Онопрієнко О.О.

Підпис д. ф.-м. н. Онопрієнка О.О. засвідчую:

Учений секретар ІПМ НАНУ

к. ф.-м. н.



Миронюк Д. В.