

ВІДГУК

офіційного опонента д.т.н., професора, **Дурягіної Зої Антонівни** на дисертаційну роботу **Макаренко Олени Сергіївни «Особливості структурно-фазових перетворень та термостабільність високоентропійних сплавів системи Cr–Fe–Co–Ni і покриттів VNbTiHfZr»**, представленої до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

Актуальність теми дисертації та зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Отримання високоентропійних сплавів, що включають в себе 5-10 елементів у еквіатомному чи близькому до еквіатомного стану, є перспективним при створенні нових матеріалів. Такі сплави визначаються унікальними властивостями – мають високі механічні та технологічні властивості. Зокрема, високу термічну стабільність, покращені характеристики твердості, міцності, зносостійкості, стійкості до окиснення та корозії, а також здатність до деформаційного зміцнення. Крім того, у даних сплавах зберігається висока термічна стабільність фазового складу та кристалічної структури. Удосконалення хімічного складу високоентропійних сплавів, прогнозування їх фазового складу та регулювання термообробкою структуроутворення є актуальним аспектом сучасних досліджень.

Дисертаційна робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Викладена на 6,9 авторських аркушах, включає 39 таблиць, 59 рисунків, 3 додатки, список використаних джерел із 177 найменувань. Автореферат дисертації містить 27 сторінок тексту, в тому числі список із 18 робіт, опублікованих за темою дисертації.

З огляду на вищевказане, надана до розгляду дисертаційна робота є актуальною, а представлений матеріал наукових досліджень змістовно відповідає спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. В сплавах системи CrFeCoNiVAl_x (де $x=0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$) виявлено зміну фазового складу, мікроструктури та механічних властивостей у вихідному та відпаленому станах (при 1073–1373 К, у вакуумі протягом 2 год). Показано, що в досліджуваному концентраційному інтервалі зміни вмісту алюмінію в литих сплавах відбувається наступна зміна фазового складу: σ (FeCr) + ГЦК \rightarrow B2 \rightarrow B2 + ОЦК та показано вплив температури відпалу на фазовий склад сплавів. Встановлено, що сплав без алюмінію має високу термічну стабільність і залишається двофазним σ (FeCr) + ГЦК в температурному інтервалі 1073–1373 К. Після відпалу у сплавах із вмістом алюмінію $x = 0,5$ і $1,0$ крім впорядкованої B2 структури зафіксовано тетрагональну σ -фазу типу FeCr, а у сплавах із вмістом алюмінію $x = 2$ та 3 формуються тільки фази з будовою B2 і ОЦК.

2. Показано, що в сплаві CrFeCoNiVAl тетрагональна σ -фаза типу FeCr формується у приповерхневому шарі відпаленого зразка, на границях зерен та вільних поверхнях, як при *in situ* дослідженні в інертній атмосфері, так і під час відпалу у вакуумі.

3. Вперше методом високотемпературної рентгенівської дифракції досліджено високоентропійні сплави з різною кристалічною структурою – ГЦК, B2 та ОЦК та виявлено, що експериментально встановлене та теоретично розраховане значення коефіцієнта термічного розширення для ВЕСу з ГЦК структурою практично не відрізняються, у той час

як для сплавів з ОЦК структурою помічено суттєву різницю, що пов'язано з щільністю упакування цих структур.

4. Методом високотемпературної дифракції у сплаві CrFeCoNiMn встановлено зміну фазового складу сплаву при відпалі на повітрі: ГЦК \rightarrow ГЦК + MnO (873 K) \rightarrow ГЦК + MnO + Me₃O₄ (1073–1273 K). Виявлено, що після повного видалення з поверхні зразка оксидної плівки, сплав – однофазний з матричною ГЦК структурою, характерною для вихідного стану даного сплаву.

5. Встановлено, що термічна обробка ВЕСу Cr₁₅Fe₂₀Co₁₅Ni₃₀Mo₁₀Ta₅Ti₅ у вакуумі в інтервалі температур 1123–1373 K протягом 1 год не приводить до зміни як фазового складу сплаву, так і механічних властивостей, що вказує на стабільність кристалічної структури.

Практична цінність результатів дисертації.

Результати дисертаційного дослідження є важливими у прикладному плані. Розроблено зносостійкий сплав Cr₂₀Fe₂₅Co₁₀Ni₂₀Mn₁₅Al₁₀, а також термостабільний жароміцний сплав Cr₁₅Fe₂₀Co₁₅Ni₃₀Mo₁₀Ta₅Ti₅ та запропоновано використовувати його для виготовлення лопаток газотурбінних двигунів, які працюють до температури 1373 K.

Експериментальні результати підтверджено актом промислових випробувань фрез з твердого сплаву, зміцнених шляхом нанесення високоентропійних покриттів VNbTiHfZr, що призвело до підвищення їх працездатності в 10 разів (катод розроблено в ПІМ НАНУ, напилення проведено в ННЦ ХФТІ).

Матеріали дисертації впроваджено у навчальний процес на факультеті технічних систем і енергоефективних технологій Сумського державного університету в курсах «Металознавство та основи термічної обробки», «Дизайн нових матеріалів», «Технологія нанесення та властивості покриттів» спеціальності 6.132 «Матеріалознавство»; «Наукові основи вибору матеріалу і прогресивних зміцнюючих технологій» спеціальності 8.132 «Матеріалознавство» (акт впровадження від 25.05.2021).

Оцінка змісту дисертації, її завершеності та відповідності встановленим вимогам.

У **вступі** належним чином обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, відображено наукову новизну та практичну цінність роботи, наведено відомості щодо апробації роботи та публікації за темою дисертації із зазначенням особистого внеску здобувача.

Перший розділ присвячено аналізу літературних даних щодо сучасного стану тематики роботи. Проведено огляд основних технологій отримання високоентропійних сплавів, визначено основні фактори, які впливають на формування фаз, проаналізовано основні кристалічні структури, які утворюються у ВЕСах. На основі критичного узагальнення літературних даних сформульовано мету та визначено основні завдання досліджень.

У **другому** розділі обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, подано характеристики вихідних матеріалів, описано методики виготовлення та методи дослідження, наведено експериментальне устаткування.

У **третьому** розділі представлено результати досліджень впливу температури на зміну фазового складу сплавів базової системи Cr–Fe–Co–Ni. Наведено аналіз результатів дослідження впливу концентрації алюмінію на фазовий склад, мікроструктуру та властивості системи CrFeCoNiVAl_x (де x = 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0) у литому та відпаленому станах. Високотемпературною рентгенівською дифракцією досліджено зміну кристалічної структури сплавів з В2, ОЦК та ГЦК структурами в режимі *in situ*; встановлено коефіцієнти термічного розширення сплавів із вищезазначеними кристалічними структурами – для сплавів з ОЦК і В2 структурами.

Дослідження високотемпературною рентгенівською дифракцією в режимі *in situ* дозволило встановити наступне:

- у сплаві CrFeCoNiVAl виявлено формування σ -фази типу FeCr у приповерхневому шарі зразка, границях зерен та вільних поверхнях при 1073 К як в інертній атмосфері, так і під час відпалу у вакуумі;

- окиснення сплаву CrFeCoNiMn на повітрі в інтервалі температур 293–1273 К починається при температурі 873 К формуванням оксиду MnO, що обумовлено більшою хімічною спорідненістю Mn по відношенню до кисню порівняно з іншими елементами сплаву. Виявлено, що після повного видалення з поверхні зразка оксидної плівки, сплав – однофазний з матричною ГЦК структурою, характерною для вихідного стану даного сплаву.

Запропоновано сплав $\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$ у якості жароміцного, в якому фазовий склад та механічні властивості залишаються стабільними при відпалі до 1373 К протягом 1 год на повітрі, що свідчить про термостабільність сплаву при вищезазначених умовах.

У **четвертому** розділі дисертації представлено результати впливу деформації та тертя на структурно-фазовий стан і механічні властивості ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$, який кристалізується у два твердих розчини на основі впорядкованої B2 та ГЦК кристалічних структур. Встановлено, що зі збільшенням деформації зростає мікротвердість сплаву до 7,0 ГПа при незмінному модулі пружності.

Представлено результати експерименту при різних режимах тертя вищевказаного сплаву у парі з контртілом зі сталі 65Г при кімнатній температурі та встановлено, що зі збільшенням швидкості ковзання та навантаження на зразок, коефіцієнт тертя знижується; лінійний знос для сплаву залежно від швидкості тертя коливається від 0,02 до 0,1 мкм/км.

У **останньому** розділі дисертації обговорюються результати впливу термічної обробки на фазовий склад і механічні властивості покриття на основі ВЕСу VNbTiHfZr, отриманні вакуумно-дуговим напиленням. Встановлено, що середовище напилення впливає на фазовий склад сплаву – рентгеноструктурним аналізом виявлено, що покриття залишаються однофазними, як при напиленні у вакуумі, так і при напиленні в середовищі азоту. Причому тип кристалічної ґратки при напиленні у вакуумі залишається аналогічним до вихідного литого стану, а при напиленні в середовищі азоту утворюється високоентропійний нітрид на базі кубічної ГЦК-ґратки. Визначені механічні характеристики покриттів, напилених у середовищі азоту, показали високі значення як у вихідному стані, так і після відпалу при 1273 К протягом 1 год – мікротвердість складає 50–66 ГПа, модуль пружності 530–679 ГПа.

Проведено промислові випробування твердосплавних фрез зміцнених шляхом нанесення високоентропійних покриттів VNbTiHfZr з катоду. Результати випробувань свідчать про те, що працездатність фрез після нанесення покриття з високоентропійного сплаву VNbTiHfZr підвищилася до 10 разів.

Достовірність та обґрунтованість результатів.

Наукові положення і висновки сформульовані в дисертаційній роботі відзначаються достатньою новизною та обґрунтованістю.

Зауваження по роботі.

1. Не зрозуміло чому в сплаві CrFeCoNiVAl формування σ -фази типу FeCr виявлено тільки на зовнішніх та внутрішніх поверхнях розділу (у приповерхневому шарі, границях зерен тощо). Адже добре відомо, що у високолегованих сталях феритного, ферито-мартенситного та ферито-аустенітного класів систем Fe-Cr, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ti, Fe-Cr-Ni-Ti, Fe-Cr-Nb, Fe-Cr-Zr та інші σ -фаза розподіляється переважно по тілу зерен основного твердого розчину. І саме в результаті розшарування α -твердого розчину на $(\alpha + \alpha')$ -твердий розчин виникає так звана 475⁰-крихкість у сплавах цих систем.

2. Враховуючи сказане у зауваженні № 1, вимагає більш ґрунтовних пояснень оцінювання механічних властивостей цих сплавів як експлуатаційних. Адже не завжди рівень мікромеханічних властивостей, одержаних мікроідентуванням відповідає характеру зміни об'ємних механічних властивостей матеріалу.

3. Ще один аспект, який безперечно буде впливати та рівень механічних та технологічних властивостей досліджуваних сплавів, лишився поза увагою автора – це оцінювання дефектів мікроструктури, які виникають як під час виготовлення цих сплавів, так і в процесі наступної термічної обробки чи випробувань на тертя.

4. Автор стверджує, що високоентропійні покриття володіють високою термостабільністю (розд.5, стор. 163). Висновки зроблені на основі аналізу механічних властивостей та електронномікроскопічних досліджень, але час ізотермічної витримки при відпалі складав 1 та 10 годин. Ці покриття передбачені для підвищення працездатності фрез. Без проведення додаткових досліджень важко спрогнозувати ресурс роботи такого інструменту.

Загальний висновок по роботі.

У дисертації присутні всі складові, що дозволяють розглядати її як завершену роботу, яка вирішує важливу науково-прикладну задачу в області матеріалознавства високоентропійних сплавів і покриттів, а її тематика відповідає спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство. Автореферат та опубліковані здобувачем статі у фахових виданнях відображають основний зміст і результати дисертаційної роботи. Апробація роботи на наукових конференціях та семінарах є достатньою. Розроблені високоентропійні покриття VNbTiHfZr, нанесені на фрези з твердого сплаву пройшли промислові випробування.

Вважаю, що дана дисертація не зважаючи на відмічені недоліки, за своїм змістом і обсягом, науковою та практичною цінністю, кількістю та якістю публікацій відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567 (зі змінами) до кандидатських дисертацій, оцінена позитивно, а її автор, **Макаренко Олена Сергіївна**, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю **05.02.01 – матеріалознавство**.

Офіційний опонент

Завідувач кафедри
матеріалознавства та інженерії матеріалів
Національного університету “Львівська
політехніка”, професор, д.т.н.

З. А. Дурягіна

Підпис професора Дурягіної З. А. засвідчую

Вчений секретар Національного
університету “Львівська політехніка”
доцент, к.т.н.



Р. Б. Брилинський