

ВІДГУК

офіційного опонента Рудя О.Д. на дисертаційну роботу

МАКАРЕНКО ОЛЕНИ СЕРГІЙВНИ

«Особливості структурно-фазових перетворень та термостабільність високоентропійних сплавів системи Cr–Fe–Co–Ni і покриттів VNbTiHfZr», подану до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – «Матеріалознавство»

1. Актуальність теми дослідження.

Металеві багатокомпонентні сплави, або як їх ще називають в літературі високоентропійні сплави (ВЕС), є новими перспективними матеріалами, які мають високі механічні та технологічні властивості, зокрема високу термічну стабільність, покращені характеристики твердості, міцності, зносостійкості, стійкості до окислення та корозії, а також здатність до деформаційного зміцнення. У ВЕСах присутні принаймні п'ять металічних елементів з вмістом кожного елемента від 5 до 35 ат %. Аналіз літературних даних свідчить, що в більшості випадків у ВЕСах формуються тверді розчини заміщення та кількість фаз, яка спостерігається в сплавах, значно менша, ніж передбачена правилом фаз Гіббса.

Важливою для ВЕСів є інформація про стабільність кристалічної структури у відповідних температурних інтервалах та вплив режимів термічної обробки на експлуатаційні властивості. Проте досліджень даного класу матеріалів високотемпературним *in situ* рентгеноструктурним аналізом досить мало. Також для цілеспрямованого пошуку хімічного складу нових ВЕСів необхідно науково обґрунтовано прогнозувати фазовий склад та враховувати особливості структурно-фазових перетворень у досліджуваних матеріалах. Метою роботи є встановлення залежності фазового складу, структури та механічних властивостей від хімічного складу та температури відпалу литих високоентропійних сплавів CrFeCoNiMn, CrFeCoNiVAl_x, Cr₁₅Fe₂₀Co₁₅Ni₃₀Mo₁₀Ta₅Ti₅, Cr₂₀Fe₂₅Co₁₀Ni₂₀Mn₁₅Al₁₀, CrVMoTaNb і покриттів VNbTiHfZr.

Тому дисертація О. С. Макаренко є актуальною і повністю відповідає спеціальності 05.02.01 – Матеріалознавство.

2. Структура дисертації, основні наукові результати, їх новизна, ступінь обґрунтованості та достовірності.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, переліку використаних джерел. Викладена на 6,9 авторських аркушах, включає 39 таблиць, 59 рисунків, 3 додатки, список використаних джерел із 177 найменувань. Зміст дисертації з належною повнотою викладений у 18 наукових роботах, у тому числі 6 статтях у наукових фахових виданнях, з яких 6 статей, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних SCOPUS та 12 тезах доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

У **Вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з науковими програмами, сформульовано мету та завдання

дослідження, визначено методи, об'єкт і предмет дослідження, а також наукову новизну отриманих результатів і їх практичне значення, вказано особистий внесок автора, наведено дані щодо апробації роботи, кількість публікацій, а також інформацію про структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ дисертації присвячено аналізу літературних даних із досліджуваної тематики. Представлено основні фактори, які впливають на формування фаз у ВЕСах, наведено різноманітні методи виготовлення багатокомпонентних сплавів і покриттів, зроблено детальний аналіз основних кристалічних структур, які можуть утворюватися у високоентропійних сплавах. Розглянуто фізико-механічні властивості ВЕСів. На основі узагальнення літературних даних зроблено огляд невирішених проблем.

У **другому розділі** наведено відомості про використані матеріали, обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, описані методики виготовлення та методологія дослідження кристалічної структури, мікроструктури та механічних властивостей об'єктів дисертаційної роботи.

У **третьому розділі** розглянуті результати впливу температури на зміну фазового складу сплавів базової системи Cr-Fe-Co-Ni, додатково легованої елементами, які обирались з урахуванням концентрації ($s+d$) валентних електронів на атом (VEC) та розрахованої ентропії змішування сплавів (S_{mix}). Представлено результати дослідження впливу концентрації алюмінію на фазовий склад системи CrFeCoNiVAl_x (де $x = 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$) у литому стані. Виявлено, що зі збільшенням вмісту алюмінію зменшується VEC сплавів і фазовий склад змінюється від двофазного $\sigma + \Gamma$ ЦК без вмісту алюмінію, до однофазного на основі твердого розчину з впорядкованою по типу B2 структурою при $x = 0,5$ та 1 і до двофазного на основі твердих розчинів з B2 + ОЦК структурами при $x = 2$ та 3.

Встановлено, що легування алюмінієм (0,5–2,0) призводить до зменшення періоду ґратки фази з B2 структурою, а також підвищує мікротвердість сплаву зі збільшенням VEC. Збільшення кількості алюмінію до $x = 3$ призводить до зростання періодів ґраток обох фазових складових, що обумовлено підвищенням вмістом алюмінію.

Встановлено, що сплав без алюмінію має характерну структуру двофазних сплавів, які містять велику кількість σ -фази. Сплав із вмістом алюмінію $x = 0,5$ має типову структуру однофазного твердого розчину – великих поліедричних зерен з тонкими границями. Підвищення вмісту алюмінію до $x = 3$ призводить до суттєвих змін у мікроструктурі сплаву – спостерігається явище дендритної ліквідації, що відповідає утворенню двох твердих розчинів з близькими значеннями періоду ґратки.

В роботі крім дослідження системи CrFeCoNiVAl_x у вихідному стані, системно досліджено вплив температури відпалу (1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі) на фазовий склад, механічні властивості та мікроструктуру литих ВЕСів системи CrFeCoNiVAl_x.

Крім того, в розділі представлено результати дослідження високотемпературною рентгенівською дифракцією в режимі *in situ* однофазних високоентропійних сплавів (CrFeCoNiMn, CrFeCoNiVAl та CrVMoTaNb) з різною кристалічною структурою – ОЦК, В2 та ГЦК – встановлено зміну фазового складу сплавів в режимі реального часу та їх коефіцієнти термічного розширення.

Також в роботі на основі системи Cr–Fe–Co–Ni за допомогою легування запропоновано створити жароміцний сплав на основі Інконель 718 – це сплав $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$ з $S_{\text{mix}} = 14,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ і $\text{VEC} = 7,9 \text{ ел/ат.}$, в якому рентгенографічно виявлено фазу Лавеса типу С14 та фазу на основі ГЦК структури та встановлено, що механічні властивості сплаву стабільні в інтервалі температур 1123–1473 К, а при температурі 1673 К встановлено різке зниження мікротвердості сплаву.

У **четвертому розділі** представлено результати впливу деформації та тертя на структурно-фазовий стан та механічні властивості ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ з $S_{\text{mix}} = 14,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ і $\text{VEC} = 7,45 \text{ ел/ат.}$ на основі двох твердих розчинів ГЦК + В2.

Встановлено, що при ступені деформації сплаву 40 % відбувається перехід впорядкованої В2 структури в звичайну ОЦК, що на дифракційних картинах проявляється у вигляді зникнення надструктурних максимумів, а також збільшення мікротвердості до 5,7 ГПа. При ступені деформації зразка 75 % виявлено збільшення кількості фази з ГЦК структурою та збільшення мікротвердості сплаву до 7,0 ГПа.

У **п'ятому розділі** наведено результати визначення впливу термічної обробки на фазовий склад і механічні властивості покриття на основі ВЕСу VNbTiHfZr з $S_{\text{mix}} = 13,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ і $\text{VEC} = 4,4 \text{ ел/ат.}$ Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що фазовий склад мішені – це твердий розчин з ОЦК структурою і періодом ґратки $a = 0,3390 \text{ нм.}$ Мікротвердість становить 4,2 ГПа, модуль пружності – 90 ГПа. Покриття, отримане напиленням високоентропійного сплаву VNbTiHfZr у вакуумі на нержавіючу сталь 12Х18Н9Т володіє високою твердістю – приблизно 8,1 ГПа та дуже високим співвідношенням $H_{\text{IT}}/E_r = 0,077$. Кристалічна структура даного напилення – твердий розчин з ОЦК структурою. Покриття, отримані при вакуумно-дуговому напиленні при подачі на підкладку постійного негативного потенціалу та тиску азоту від 0,27 до 0,66 Па, мають надвисокі значення мікротвердості ~ 57–66 ГПа та модуля пружності 580–660 ГПа.

Наукова новизна дисертаційної роботи.

Наукова новизна одержаних дисертантом результатів не викликає сумнівів. Серед них заслуговують особливої уваги наступні:

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 В2 \rightarrow В2 + 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 відпалів у сплавах із вмістом алюмінію $x = 0,5$ і $1,0$ крім впорядкованої В2 структури зафіксовано тетрагональну σ -фазу типу FeCr, а у сплавах із вмістом алюмінію $x = 2$ та 3 формуються тільки фази В2 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 відпалів у вакуумі.

3. Вперше методом високотемпературної рентгенівської дифракції досліджено високоентропійні сплави з різною кристалічною структурою – ГЦК, В2 та ОЦК та виявлено, що експериментально встановлене даним методом та теоретично розраховане (за правилом суміші) 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 заповнення цих структур.

4. Методом високотемпературної дифракції у сплаві CrFeCoNiMn встановлено зміну фазового складу сплаву при відпалі на повітрі: ГЦК \rightarrow ГЦК + MnO (873 К) \rightarrow ГЦК + MnO + Me₃O₄ (1073–1273 К). 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 К протягом 1 год не приводить до зміни фазового складу сплаву і механічних властивостей, що вказує на стабільність кристалічної структури в указаному інтервалі температур.

Практичне значення отриманих результатів.

В процесі виконання дисертаційної роботи розроблено зносостійкий сплав Cr₂₀Fe₂₅Co₁₀Ni₂₀Mn₁₅Al₁₀, а також термостабільний жароміцний сплав Cr₁₅Fe₂₀Co₁₅Ni₃₀Mo₁₀Ta₅Ti₅ та запропоновано використовувати його для виготовлення лопаток газотурбінних двигунів, які працюють до температури 1373 К.

Матеріали дисертації 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 ІПМ 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).

Дисертаційну роботу виконано згідно з планами наукових досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України та виконана в рамках тем бюджетних НДР: «Закономірності структуроутворення та зміцнення еквіатомних (високоентропійних) сплавів у порівнянні із складнолегованими сплавами на основі титану, заліза та цирконію» (№ 0112U002081, 2012–2016 рр.); «Шляхи підвищення високотемпературних властивостей високоентропійних сплавів за рахунок стійкості структури та адгезійної міцності границь для засобів національної безпеки та оборони» (№ 0118U006215, 2018–2019 рр.); «Закономірності формування підвищення механічних властивостей, зокрема, міцності, жаростійкості у складнолегованих (у тому числі, високоентропійних) сплавах із зниженою питомою вагою» (№ 0119U100656, 2019–2022 рр.).

Достовірність отриманих результатів та їх обґрунтованість підтверджується застосуванням сучасних експериментальних методів дослідження, відповідністю даних експерименту літературним даним, публікаціями в вітчизняних та міжнародних фахових реферованих виданнях і оприлюдненням результатів на національних та міжнародних наукових конференціях.

Основні наукові положення і висновки дисертації базуються на експериментальних даних, які відповідають сучасному рівню розвитку фізичного матеріалознавства і є обґрунтованими та відповідають поставленій меті роботи та її змісту. Автореферат дисертації повністю відображає зміст роботи.

3. Зауваження та побажання.

Разом із загальною позитивною оцінкою роботи, дисертація не позбавлена деяких недоліків:

1. У п.3.1.2 не вистачає обґрунтування вибору температури відпалу для сплавів CrFeCoNiVAl_x , а також викликає інтерес, як буде змінюватися фазовий склад, мікроструктура та механічні властивості при більш довготривалій витримці?
2. В роботі бажано було б провести високотемпературні рентгенівські дослідження не тільки однофазних ВЕСів, а і двофазних (наприклад, сплав $\text{CrFeCoNiV} (\sigma+\text{ГЦК})$).
3. З використанням даних високотемпературного рентгеноструктурного аналізу були виміряні коефіцієнти лінійного термічного розширення ВЕСів. З методичної точки зору бажано б було порівняти їх значення з отриманими за допомогою методу високотемпературної дилатометрії.
4. У табл. 5.2 на с. 160 не вказано значення пружної деформації (ϵ_{es}) і межі плинності (σ_{es}) для зразка напиленого в атмосфері азоту.

5. При проведенні повнопрофільного аналізу дифрактограм розраховувався коефіцієнт текстурованості в конкретному зразку. Однак одержані значення коефіцієнтів текстури по різних кристалографічним напрямках та причини появи текстурованості зразків в роботі не обговорюються.
6. Є незначні технічні зауваження до тексту дисертації. Не завжди вірно використовуються скорочення фізичних одиниць, наприклад, не потрібні крапки у визначенні електронної концентрації на атом – ел/ат.

Однак перелічені зауваження не є принциповими, не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому і можуть бути враховані при подальших дослідженнях.

4. Висновки щодо відповідності дисертаційної роботи встановленим вимогам.

В цілому, незважаючи на зауваження, дисертаційна робота Макаренко Олени Сергіївни «**Особливості структурно-фазових перетворень та термостабільність високоентропійних сплавів системи Cr–Fe–Co–Ni і покриттів VNbTiHfZr**» є закінченою кваліфікаційною працею, яка відповідає вимогам ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук, а саме, пп. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з постановами Кабінету Міністрів України №656 від 19.08.2015, №1159 від 30.12.2015, №567 від 27.07.2016, №943 від 20.11.2019 та №607 від 15.07.2020). Робота включає раніше не захищені наукові положення і отримані автором нові науково-обґрунтовані результати в області матеріалознавства.

З урахуванням вищенаведеного вважаю, що О. С. Макаренко заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – «Матеріалознавство».

Завідувач відділу фізики дисперсних систем Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор

О.Д. Рудь

Підпис О.Д. Рудя засвідчую
учений секретар ІМФ ім. Г.В. Курдюмова
НАН України кандидат фізико-математичних наук



М.І. Савчук