

О Т З Ы В
официального оппонента

кандидата технических наук Илларионова Анатолия Геннадьевича на диссертационную работу Шайсултанова Дмитрия Георгиевича: "Структура и механические свойства высокоэнтروпийных сплавов системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu)", представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov i spлавов

Актуальность работы. Проведение исследований в сфере установления закономерностей формирования структурно-фазового состояния и физико-механических свойств в новом классе металлических материалов – высокоэнтропийных сплавах (ВЭС) является значимым как с научной, так и с практической точки зрения. В связи с этим настоящая работа, направленная на изучение влияния легирования на структуру и механические свойства высокоэнтропийных сплавов на базе системы CoCrFeNi, определение критериев формирования фазового состава в этих сплавах и разработку режимов их деформационной обработки, обеспечивающих повышение комплекса механических свойств, является несомненно актуальной.

Содержание работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержит 142 страниц машинописного текста, включающих 49 рисунков, 25 таблиц и список литературы из 131 источника.

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, основные положения и результаты, выносимые на защиту, а также указана апробация работы, степень достоверности результатов, личный вклад автора, количество публикаций по теме работы.

В первой главе "Обзор литературы" вначале обобщены литературные данные по термодинамике и условиям образования ВЭСов. Далее достаточно хорошо освещены имеющиеся в литературе данные по структуре и свойствам (плотность, прочность, твердость,

пластичность, модуль упругости, стойкость к коррозии и износу) этих сплавов с акцентом на сплавы близкие по системе легирования к исследуемым в диссертационной работе. Затем рассмотрены вопросы влияния термической и деформационной обработки на эволюцию структуры, фазового состава и механических свойств ВЭСов. В отдельном разделе литобзора приведена информация о методах получения данного типа сплавов, таких как вакуумно-дуговая плавка слитков, механическое сплавление, лазерное плакирование, магнетронное распыление. В конце литобзора представлена информация о возможных областях применения многокомпонентных сплавов. Исходя из проведенного анализа литературы, в последнем разделе литобзора - «Постановка задач исследования» научно - обоснованно сделан вывод о перспективности исследования ВЭСов на базе системы CoCrFeNi дополнительно легированных Mn, V, Al, Cu, сформулированы цель и задачи работы. В целом, данная глава дает достаточно полное представление о направлениях работы и современном состоянии рассматриваемой проблемы.

Во второй главе "Материал и методика исследований" содержатся сведения о выбранных для исследования ВЭСах (композиции CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV, CoCrFeNiAlCu), способах их получения, формулах для определения критериев формирования фаз. Также в главе представлены материалы о методиках определения механических свойств - микротвердости, наноиндентирования, испытания на осадку и растяжение. Кроме того, представлены используемые в работе методики структурного анализа - растровая электронная микроскопия (РЭМ) с описанием количественного определения размера зерна/частиц и объемной доли пор и структурных составляющих, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) с возможностью проведения локального химического анализа, рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА). В конце главы приведено обоснование режима гомогенизационного отжига исследуемых сплавов, а также режимы их деформационной обработки. Все сплавы и методики, которые затем использованы в экспериментальных разделах диссертации, в главе представлены.

Результаты исследований приведены в главах с третьей по пятую.

В третьей главе "Исследование структуры сплавов CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu) в исходном состоянии" изучена микроструктура и фазовый состав рассматриваемых ВЭСов в литом и гомогенизированном состоянии с использованием методов РСФА, РЭМ, ПЭМ с микроанализом и показано, что в литом состоянии сплавы имеют следующий фазовый состав: CoCrFeNi и CoCrFeNiMn - однофазные с ГЦК-решеткой твердого раствора;

CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV – двухфазные, состоящий из тетрагональной σ -фазы и твердого раствора с ГЦК-решеткой, CoCrFeNiAlCu – четырехфазный, состоящий из упорядоченных фаз с кристаллической решеткой типа B2 (обогащенной Al,Ni), типа L1₂ двух видов: одной фазы, обогащенной Cu, другой – обогащенной Co, Cr, Fe, и фазы, обогащенной Cr,Fe, с ОЦК-решеткой. Установлено, что проведение гомогенизационного отжига не приводит к изменению фазового состава сплавов, но влияет зеренную структуру и период ГЦК-решетки в сплаве CoCrFeNi, способствует устранению дендритной ликвации в сплаве CoCrFeNiMn, существенно влияет на морфологию фаз в сплавах CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV, CoCrFeNiAlCu и, в частности, приводит к коагуляции и росту структурных составляющих. В конце главы проведен анализ формирующегося при кристаллизации фазового состава исследуемых сплавов с использованием правил Юм-Розери, термодинамических параметров и предложен подход по оценке стабильности однофазного ГЦК-состояния на основе расчета локальных искажений вблизи вводимого в сплав металлического атома. На основании расчетов по предложенному подходу показано, что формирование многофазного состояния в сплавах CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV, CoCrFeNiAlCu обусловлено большими искажениями ГЦК решетки около атомов V, Al, приводящими к его дестабилизации. Достоинством представленных в главе результатов является то, что детально изучено структурное состояние сплавов, включая морфологию фаз, их кристаллографические параметры, химический состав. Это дало наглядную картину трансформации структуры ВЭСов в зависимости от легирования в литом и гомогенизированном состоянии.

В четвертой главе "Исследование механических свойств сплавов CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu) в исходном состоянии" представлены данные по механическим свойствам сплавов CoCrFeNi, CoCrFeNiMn (микротвердость, испытание на растяжение при комнатной температуре), CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV (микротвердость, испытание на растяжение и сжатие при комнатной температуре) и CoCrFeNiAlCu (микротвердость, нанотвердость, модуль упругости фаз, испытание на растяжение при 20, 600, 700, 800, 900, 1000°C) в литом и гомогенизированном состояниях. Показано: 1) для сплавов CoCrFeNi, CoCrFeNiMn гомогенизация приводит к некоторому уменьшению предела прочности и сближению значений предела текучести обоих сплавов; 2) сплавы CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV в литом и гомогенизированном состоянии имеют ограниченную пластичность особенно при растяжении из-за присутствия в структуре хрупкой σ -фазы, 3) сплав CoCrFeNiAlCu имеет хрупко-вязкий переход в интервале температур 700-800°C, в

гомогенизированном состоянии наблюдается снижение предела текучести и повышение пластичности. Полученные в главе данные дают представление об уровне свойств, получаемых в исследуемых сплавах перед деформационной обработкой.

В пятой главе "Исследование влияния деформационной обработки на структуру и свойства сплавов CoCrFeNiX (X=Mn, Al и Cu)" проведена разработка режимов деформационной обработки сплавов CoCrFeNiMn (холодная прокатка со степенями 5,25,40,80%), CoCrFeNiAlCu (деформация литого сплава осадкой до 70% при температурах 20, 500, 600, 700, 800, 900, 1000°C и гомогенизированного – всесторонней изотермической ковкой при 950°C с общей степенью деформации порядка 1000%) и оценка влияния получаемой структуры на механические свойства. Наглядно показано, что 1) холодная прокатка сплава CoCrFeNiMn со степенями до 80% способствует существенному упрочнению сплава при сохранении удовлетворительной пластичности; 2) для сплава CoCrFeNiAlCu температура нагрева 950°C является наиболее подходящей для проведения всестороннейковки, которая способствует формированию однородной смеси из мелких частиц 4-х различных фаз со средним размером последних около 2-х микрон; обладающей более высоким комплексом свойств при комнатной и повышенной температурах по сравнению с литым состоянием. Так же в главе проведено систематическое исследование сверхпластичности в сплаве CoCrFeNiAlCu в интервале температур 800-1000°C и скоростях деформации 10^{-4} - 10^{-1} с⁻¹, включая анализ прочностных, пластических характеристик, энергоактивационных параметров процесса, изменения размера зерен/частиц, химического состава фаз, развития пористости в зоне разрушения после испытаний. Это позволило научно обосновать различные механизмы аккомодации протекания зернограницного проскальзывания на разных этапах его реализации в ходе сверхпластической деформации (СПД) сплава CoCrFeNiAlCu. Комплексное, всестороннее и наглядное исследование.

В заключении сформулированы выводы по работе и перспективные направления дальнейшей разработки темы диссертации.

В целом, полученные в диссертации Шайсултанова Д.Г экспериментальные и теоретические результаты по изучению ВЭСов позволяют говорить о достаточной их значимости как в научном, так и практическом аспекте.

Научная новизна и теоретическая значимость работы, по моему мнению, состоит в следующем:

- показана применимость подхода, основанного на оценке изменений межатомного расстояния около отдельных атомов, для оценки стабильности ГЦК твердого раствора в исследуемых сплавах;
- на основании термоактивационного анализа показано, что зернограничное проскальзывание, являющееся основным механизмом СПД в сплаве CoCrFeNiAlCu, аккомодируется на разных стадиях СПД диффузией атомов различных элементов, а также дислокационным скольжением.

Эти результаты являются новыми и расширяют наши знания в области изучения фазовых превращений и процессов СПД в высокоэнтропийных сплавах.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в разработке научно-обоснованных режимов обработки исследуемых сплавов:

- для сплава CoCrFeNiMn – это гомогенизационный отжиг и последующая холодная прокатка сплава со степенью 80%, что обеспечивает получение предела прочности на уровне 1175 МПа при уровне относительного удлинения 14%;
- для CoCrFeNiAlCu - это гомогенизационный отжиг и последующая всесторонняя изотермическая ковка при 950°C с суммарной степенью порядка 1000%, что обеспечивает получение в сплаве предела прочности на уровне 1170 МПа при относительном удлинении 1%, а также возможность проведения сверхпластической деформации при температуре 1000°C и скорости деформации 10^{-2} с^{-1} с относительным удлинением до 1240%.

Эти результаты в дальнейшем могут быть использованы при разработке технологии обработки данных сплавов при получении конкретных изделий с заданным комплексом свойств.

Степень достоверности результатов высокая и определяется использованием в работе взаимно дополняющих методик. Интерпретация экспериментальных результатов свидетельствует о том, что автор владеет описанными методиками.

Основные результаты диссертации опубликованы в виде 5-ти рецензируемых научных статей в изданиях, определенных ВАК и 6-ти тезисов в сборниках трудов международных конференций.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Диссертация Шайсултанова Д.Г. по постановке задачи, выбору материала для исследования, используемым методикам и полученным результатам полностью соответствует специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов

и сплавов, так как освещает основные вопросы данной специальности, связанные с установлением взаимосвязи структуры, фазового состава в новых металлических материалах – ВЭСах, формируемых в процессе их получения литьем и последующей термической и деформационной обработки, с комплексом физико-механических свойств.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. В экспериментальной части диссертации и в тексте автореферата не удалось найти наглядных доказательств наличия упорядочения по типу $B2$ и $L1_2$ фаз, образующихся в сплаве $CoCrFeNiAlCu$.
2. Исходя из данных по атомным радиусам элементов (таблица 1 в диссертации и 2 в автореферате) и предложенного в разделе 3.3 диссертации подхода к расчету локальных искажений, в таблице 9 (глава 3 диссертации, стр. 84) и аналогичной таблице 6 автореферата на стр.12 неправильно указаны знаки у значений локальных искажений решетки вблизи атомов Mn , а также вблизи атомов Cr в сплавах $CoCrFeNiV$ и $CoCrFeNiAlCu$.
3. В главе 4 на стр. 89 и в автореферате на стр.14 указывается на заметную разницу в объемной доле σ -фазы в литых сплавах $CoCrFeNiV$ и $CoCrFeNiMnV$ – 57 и 71% соответственно. Возник вопрос – чем может определяться наблюдаемая разница в объемной доле σ -фазы в этих сплавах?
4. На рисунке 32а (глава 5, стр. 97) приведена электронограмма с указанием наличия на ней рефлексов матрицы и двойника, но нет расшифровки электронограммы, а в тексте не указан тип образующегося двойника.

Указанные замечания не снижают общей высокой научной и практической ценности диссертационной работы Шайсултанова Д.Г..

Заключение

Диссертация Шайсултанова Дмитрия Георгиевича представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне. Результаты работы имеют несомненную научную и практическую ценность в области изучения закономерностей формирования структуры, фазового состава и свойств при термической и деформационной обработке высокоэнтропийных сплавов. Полученные автором результаты достоверны, заключения и выводы научно обоснованны. Диссертация хорошо оформлена, иллюстрирована, легко читается.

Диссертация "Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы $CoCrFeNiX$ ($X=Mn, V, Mn$ и V, Al и Cu)" по актуальности, новизне, обоснованности

результатов, научной и практической значимости полностью соответствует требованиям п.9 Положения ВАК о порядке присвоения ученых степеней кандидата наук, а ее автор, Шайсултанов Дмитрий Георгиевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Официальный оппонент,
доцент кафедры термообработки и физики
металлов Института материаловедения и
металлургии Федерального государственного
автономного образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н.Ельцина»,
кандидат технических наук, доцент
620002, г.Екатеринбург, ул. Мира 28,
Тел. 8-343-375-46-95
E-mail – illarionovag@mail.ru


Анатолий Геннадьевич Илларионов

Подпись А.Г.Илларионова ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь Ученого совета
университета
27.11.2015 г.



Вера Анатольевна Морозова