

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Лазуренко Дарьи Викторовны** на тему «*Структура и свойства слоистых композиционных материалов с интерметаллидной составляющей*», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.09 – «Материаловедение (в машиностроении)»

### *Актуальность темы диссертации.*

Слоистые композиционные материалы обладают уникальным сочетанием прочности и вязкости, соотношение которых изменяется в широких пределах в зависимости от свойств элементов композиции и их физико-химической совместимости, толщины отдельных слоев и технологии изготовления композита. Биметаллические и многослойные материалы находят широкое применение в промышленности. Для авиакосмической и оборонной промышленности особый интерес представляют слоистые композиции на основе титана, армированного прослойками из тугоплавких соединений и интерметаллидов, обладающих высокой твердостью. Однако, ввиду хрупкости большинства тугоплавких соединений и интерметаллидов их применение в слоистых композитах может привести к катастрофическому понижению вязкости, что недопустимо для материалов, применяемых для изготовления ответственных деталей современной техники. Для решения проблемы повышения вязкости слоистых композитов при сохранении высокой удельной прочности требуется проведение детальных структурных исследований композитов, как на стадии их получения по различным технологическим вариантам, так и в процессе механических испытаний, чтобы установить механизмы деградации и разрушения при экстремальных нагрузках. Диссертационная работа Лазуренко Д.В., содержащая результаты таких исследований на материалах, имеющих критически важное значение в современной технике и промышленности, безусловно является актуальной.

### *Анализ содержания диссертации*

Автором использованы два основных способа получения биметаллических слоистых композитов: сварка взрывом с последующим отжигом или плазменным искровым спеканием (SPS) и формирование покрытия вневакуумной электронно-лучевой наплавкой на титановую подложку.

Диссертационная работа включает введение, 7 глав, заключение, приложения в виде описаний патентов на изобретения и актов об использовании результатов работы и список литературы из 418 наименований. Полный объем диссертации составляет 421 страницу машинописного текста, включая 172 рисунка и 35 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность запланированных исследований на выбранных материалах. Сформулирована цель и задачи работы, изложены научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, основные защищаемые положения.

**Первый раздел** диссертации представляет собой обстоятельный литературный обзор современного состояния исследований и разработок в области биметаллических и многослойных металлических материалов, содержащих интерметаллидные прослойки. Эти прослойки могут играть двоякую роль, либо охрупчивая контактную зону биметалла, либо увеличивая вязкость многослойного композита, являясь препятствием распространению магистральной хрупкой трещины. В первой части обзора кратко изложены термодинамические основы образования и стабильности двойных интерметаллидов, дана их кристаллографическая классификация и сравнительная характеристика физико-механических свойств. Дана краткая характеристика свойств и применения алюминидов железа и никеля в качестве жаростойких и жаропрочных конструкционных материалов. Основное внимание в обзоре уделено алюминидам титана, как основным структурным элементам в слоистых композитах, исследованных в диссертационной работе. Приведены опубликованные ранее результаты исследования и применения триалюминидов титана в качестве дисперсной упрочняющей фазы в алюминиевых сплавах и в качестве армирующих прослоек в слоистых композитах на основе титана. Отмечены преимущества и не-

достатки триалюминиды титана по сравнению с другими интерметаллидами двойной системы титан – алюминий.

**Вторая глава** диссертации полностью посвящена результатам исследования двух- и многослойных композитов, сформированных сваркой взрывом. Одним из компонентов исследованных композиций был технический титан ВТ1-0 или титановый сплав. В качестве второго элемента пары были выбраны металлы и сплавы, различающиеся характером химического взаимодействия с титаном. За исключением одной пары (титановые сплавы ВТ23 и ВТ14) остальные композиции содержали железо или алюминий, которые образуют с титаном интерметаллические соединения. Наряду с малоуглеродистой сталью 08пс и алюминием использовали легированную сталь 45ХНМ и алюминиевый сплав АМц. Структура и фазовый состав всех полученных сварных соединений были исследованы методами оптической и растровой электронной микроскопии, а для идентификации образующихся в сварном шве фаз использовали локальный микрорентгеноспектральный анализ и трансмиссионную электронную микроскопию. Выявлена и исследована характерная для сварки взрывом волнообразная морфология границы раздела, формирующаяся вне зависимости от комбинации элементов пары, а также тонкая структура сварного шва. Были выявлены области с аморфной структурой, пересыщенных твердых растворов и мелкодисперсных механических смесей свариваемых металлов и интерметаллидов. Для предотвращения образования в сварном шве интерметаллидных прослоек в сборки, подготовленные к сварке вводили прокладки из металлов, не образующих интерметаллидов с титаном (тантал и ниобий) и железом (медь). Механические испытания показали значительное повышение прочности и ударной вязкости слоистых композитов, полученных сваркой с применением прокладок.

**В третьей главе** диссертационной работы описаны результаты исследования структуры и механических свойств многослойных композитов титан – алюминий, сформированных сваркой взрывом с последующим длительным отжигом ниже температуры плавления алюминия или искровым плазменным спеканием (SPS) при температурах 830 и 1050 °С. Для сравнения исследовали такие же слоистые композиты, полученные по традиционной технологии длительного отжига без предварительной сварки взрывом. Показано, что скорость роста интерметаллидных прослоек при отжиге пакетов, подвергнутых сварке взрывом, на начальных стадиях отжига при 630 °С кратно превышает скорость роста прослоек в пакетах, не подвергнутых сваркой взрывом. Однако это различие в скоростях роста со временем уменьшается и во всех случаях для полного израсходования алюминия и получения двухфазного Ti+TiAl<sub>3</sub> композита требуются десятки часов. Радикальное уменьшение (до 10 минут) длительности получения слоистого композита с высокими значениями прочности достигнуто применением SPS под давлением до 40 МПа. Несмотря на кратковременность изотермической выдержки, повышенные температуры SPS обеспечивают не только полное израсходование алюминия, но и возникновение на межфазных границах тонкой (3-7 мкм.) переходной зоны из твердого раствора и других (кроме TiAl<sub>3</sub>) алюминидов титана. Именно градиентной структурой границ между слоями титана и триалюминиды титана объясняются рекордные значения прочности (до 250 МПа.) и ударной вязкости до 35 Дж/см<sup>2</sup>) полученных при SPS слоистых композитов.

**Четвертая глава** посвящена исследованию фазовых превращений при нагреве порошковых смесей титана, алюминия и легирующего элемента (всего более 10) из различных групп периодической системы элементов, которые отличаются типом кристаллической решетки, температурами плавления и видом двойных равновесных диаграмм с титаном и алюминием. Целью этих исследований было выбрать те легирующие элементы, которые способствуют образованию кубической модификации L1<sub>2</sub> триалюминиды титана вместо тетрагональной модификации D0<sub>22</sub>, которая имеет практически нулевую пластичность и поэтому нежелательна для использования в слоистых композитах. Для того, чтобы проследить изменение фазового состава в процессе нагрева трехкомпонентных порошковых смесей с постоянной скоростью 10 град./мин. использована уникальная методика рентгеноструктурного анализа с применением источника синхротронного излучения. На основе полученных результатов сделан вывод о том, что модификацию L1<sub>2</sub> триалюминиды титана стабилизируют «ГЦК и ГПУ металлы, обладающие низкой температурой плавления и не формирующие тугоплавких двойных соединений, обогащенных алюминием». Не подвергая сомнению этот вывод, следует иметь в виду, что он основан на ре-

зультатах, полученных при одной скорости нагрева и одной температуре изотермической выдержки. Фазовый состав продуктов реакций в порошковой смеси зависит от скорости нагрева, максимальной температуры и времени выдержки при этой температуре, а также от дисперсности порошков, в особенности – порошка легирующего металла, которая определяет величину удельной реакционной поверхности. Несмотря на это, следует признать ценность описанных в главе 4 результатов, которые облегчают поиск способов стабилизации  $L1_2$  модификации в слоистых Ti+TiAl<sub>3</sub> композитах.

В пятой главе диссертации приведены результаты структурных исследований и механических испытаний армированных слоистых композитов, полученных методом SPS с нагревом до 830 и 1250 °С. Подвергнутые спеканию сборки состояли из чередующихся алюминиевых и титановых фольг, разделенных тонким слоем порошков карбида титана или диборида титана. Порошки тугоплавких соединений были введены с целью повысить твердость и прочность слоистых композитов на основе алюминидов титана. Для выяснения влияния тугоплавких соединений на структурные превращения предварительно были проведены структурные исследования двухкомпонентных слоистых композитов методом дифракции синхротронного излучения. Была установлена последовательность возникновения и исчезновения алюминидных фаз в процессе нагрева до 1250 С. Было установлено, что при нагреве композитов, содержащих слои из порошкового карбида титана происходит взаимодействие карбида с алюминием с образованием МАХ-фазы Ti<sub>2</sub>AlC пластинчатого строения. В композитах, включающих слои порошкового диборида титана, до температуры 1250 С не зафиксировано его взаимодействия с металлической основой, а частицы диборида образуют плоские скопления в алюминидной матрице. Механические испытания показали значительное увеличение прочности на сжатие и сопротивления ползучести армированных слоистых композитов по сравнению со справочными данными для α<sub>2</sub> и γ алюминидных фаз.

Объектом исследований в шестой главе диссертации были алюминидные покрытия, наплавленные на титановую подложку сканирующим высокоэнергетическим пучком электронов. Благодаря высокой энергии (1,4 МэВ) пучка, генерируемого ускорителем ЭЛВ-6 с выпуском в атмосферу, покрытие наносили на воздухе оплавлением слоя из смеси порошков алюминия, титана и покровного флюса LiF. При изменении соотношения титана и алюминия в смесях изменялся элементный и фазовый состав наплавленных покрытий, и как следствие стойкость к окислению на воздухе и абразивному износу. Как и следовало ожидать, наибольшую окалиностойкость имело покрытие с наибольшим содержанием алюминия. Абразивная износостойкость покрытий до 2,5 раз превышала износостойкость титана, что объясняется более высокой (до 3 раз) твердостью алюминидов по сравнению с твердостью титана.

С учетом опубликованных данных о полезном влиянии легирования алюминидов на их свойства были наплавлены и исследованы алюминидные покрытия, легированные ниобием. Титан в наплаваемых порошковых смесях частично или полностью заменялся ниобием, а полученные покрытия были исследованы методами оптической металлографии, рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Сравнение свойств легированных ниобием покрытий с свойствами покрытий, полученных оплавлением титан-алюминиевых порошковых смесей показало значительное увеличение окалиностойкости легированных покрытий. Наивысшую стойкость к окислению имеет покрытие, в котором порошок титана был полностью заменен ниобием. Легирование ниобием также уменьшило высокотемпературную ползучесть. Однако наилучший результат в этом случае получен на материале покрытия с минимальным содержанием ниобия. Легирование не повлияло положительно на абразивную износостойкость покрытий, износостойкость легированных покрытий в среднем оказалась даже ниже, чем у нелегированных.

В последней седьмой главе диссертации описаны примеры практического применения результатов исследований, проведенных в работе. Приведены доказательства высокой трещиностойкости слоистого композита, сформированного сваркой взрывом с последующим SPS сборки из чередующихся фольг титана и алюминия, разделенных тонким слоем медного порошка. Повышение вязкости разрушения обеспечивается образованием кубической модификации триалюминида титана, которая резко повышает трещиностойкость слоистых композитов. Разработан способ получения сваркой взрывом биметаллических промежуточных вставок,

предназначенных для неразъемного соединения сваркой плавлением деталей из разнородных металлов и сплавов. Освоен способ изготовления сваркой взрывом биметаллических щек электродержателей мощных руднотермических печей. Способ защищен патентом РФ и обеспечивает большую экономию дорогой меди при производстве. Полученные в работе результаты использованы также при выполнении заказов крупных предприятий Новосибирска.

В **заключении** представлены основные результаты проведенных исследований и опыт их практического использования. Рассмотрены перспективы продолжения работ в области металл-интерметаллидных материалов с целью получения оптимального сочетания удельной прочности с вязкостью разрушения.

К наиболее значимым результатам работы, имеющим **научную новизну**, относятся результаты рентгенофазового анализа с применением синхротронного излучения. Применение этого метода позволяет проследить последовательность фазовых превращений в процессе нагрева слоистых сборок, полученных сваркой взрывом и лучше понять относительную роль термодинамики и кинетики в формировании конечного фазового состава и структуры слоистых композитов.

**Новизна и практическая значимость** работы подтверждена двумя Российскими патентами на изобретения, актами внедрения и использования результатов на промышленных предприятиях (Новосибирский опытный завод измерительных приборов, ОАО «СКБ Сибэлектротерм», АО «Катод»)

**Достоверность** и обоснованность результатов диссертационной работы обеспечивается с одной стороны, использованием при проведении экспериментальных исследований широкого арсенала современных приборов и методов структурного анализа и современного испытательного оборудования. С другой стороны, полученные результаты структурных исследований и испытаний обсуждены с использованием опубликованных результатов других авторов и не противоречат им.. Таким образом, обоснованность выводов, сформулированных на основе всей совокупности полученных результатов, сомнений не вызывает.

#### *Замечания к диссертации и автореферату:*

1. При обсуждении механизма образования интерметаллида в сварных соединениях титана и алюминия во время отжига при температуре  $630\text{ }^{\circ}\text{C}$  появление изолированных частиц интерметаллида в объеме алюминиевой прослойки автор объясняет их перемещением в расплаве алюминия, который возникает за счет нагрева теплом экзотермической реакции титана с алюминием с образованием триалюминид титана (стр. 149). Такое объяснение кажется сомнительным для пакета из относительно толстых пластин титана (0,5 мм) и алюминия (1,0 мм.). Локальный разогрев на межфазной границе возможен на начальной стадии диффузионного роста интерметаллидной прослойки, но трудно представить длительное существование расплава алюминия в объемах соизмеримых с толщиной прослойки. Тем более, что при параболическом законе диффузионного роста скорость тепловыделения быстро уменьшается по мере увеличения толщины интерметаллидной прослойки.
2. Возникновение пористости при росте слоя интерметаллида  $\text{TiAl}_3$  (стр. 163) автор объясняет эффектом Киркендалла. При этом в качестве доказательства приводится различие коэффициентов самодиффузии титана и алюминия. На самом деле причиной проявления эффекта Киркендалла является различие парциальных коэффициентов диффузии титана и алюминия в растущей интерметаллидной прослойке. Так как значения парциальных коэффициентов взаимодиффузии не приводится, то и предлагаемую причину пористости нельзя считать доказанной.
3. В работе использованы материалы технической чистоты. В титане ВТ1-0 и алюминии А5 содержатся примеси в количестве не менее 0,5 %. Основные из них (железо и кремний) не растворяются в титане и алюминии и образуют интерметаллидные включения в объеме листового проката. Следовало бы аттестовать использованный в работе прокат по объемной доле, дисперсности и морфологии интерметаллидных включений и обсудить их возможное влияние на локализацию деформации в сварных швах, сформированных сваркой взрывом, а также на формирование структуры и фазового состава при последующих операциях отжига и SPS.

4. Механические испытания полученных в работе слоистых композитов включали измерение твердости, испытания на растяжение, на статический и динамический (ударный) изгиб. Хорошо известно, однако, что для композиционных материалов критически важной характеристикой является усталостная долговечность. Поэтому для выяснения возможности применения исследованных слоистых композитов в качестве конструкционных материалов требуется проведение исследований усталостной долговечности в условиях и по режимам, приближенным к реальным условиям работы деталей из слоистых композитов.

*Общее заключение по работе*

Диссертационное исследование Д.В. Лазуренко выполнено на актуальную научную тему на материалах, имеющих большое практическое значение для современной техники. Содержание диссертационной работы соответствует пунктам 1, 2, 3, 6 и 10 паспорта специальности 05.16.09 – «Материаловедение (в машиностроении)»

Исследования выполнены на современном оборудовании, в том числе уникальном. Часть исследований выполнена в кооперации с ведущими зарубежными учеными, успешно работающими в области металлических слоистых композитов. Результаты диссертационной работы докладывались на международных зарубежных (Германия, Португалия, Япония, Монголия) конференциях и опубликованы в журналах из перечня ВАК и в высокорейтинговых международных журналах, включенных в библиографические базы Web of Science и Scopus. Созданные при выполнении работы технические решения защищены двумя Российскими патентами. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. В нем полно представлены основные результаты диссертации и вытекающие из них выводы. Научные положения и выводы непротиворечивы и обоснованы результатами проведенных исследований.

Представленная к защите диссертация отвечает требованиям, изложенным в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к докторским диссертациям и представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований предложены технологические решения, позволяющие повысить удельную прочность слоистых металло-интерметаллидных композиционных материалов, надежность и долговечность изготовленных из них деталей и конструкций современной техники, подвергающихся экстремальному механическому нагружению.

Считаю, что автор диссертации Лазуренко Дарья Викторовна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.09 – «Материаловедение (в машиностроении)»

Прибытков Геннадий Андреевич – д.т.н., главный научный сотрудник ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН» (специальность 05.16.01 Металловедение и термическая обработка металлов)

Прибытков Геннадий Андреевич

634055, г. Томск, проспект Академический, д. 2/4

Телефон: 8-913-860-0449

Электронная почта: gapribyt@mail.ru

Я, Прибытков Геннадий Андреевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Лазуренко Дарьи Викторовны, и их дальнейшую обработку.

«2» ноября 2020 г.

Г.А. удостоверяю:

ИПМ СО РАН к.ф.-м.н.

Матолыгина Н. Ю.

Получил в печать 10.11.2020 [подпись] Тюрин А.П.

С одобрением [подпись]  
11.11.2020 [подпись]