

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Эмурлаевой Юлии Юрьевны «Структура и механические свойства интерметаллидных слоев, полученных при отжиге биметаллов Al - Me (Me = Ti, Zr, Nb, Ta)», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение

Актуальность.

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. Перспективным с точки зрения увеличения прочности и снижения веса изделий является применение слоистых металл-интерметаллидных композитов (СМИК). К настоящему времени выполнен значительный объем исследований, посвященных слоистым металл-интерметаллидным композитам на основе алюминидов никеля, титана, железа, меди и магния. Интерес к этим материалам обусловлен их низкой плотностью, высокой удельной прочностью и жесткостью. Из слоистых металл-интерметаллидных композитов на основе алюминидов наиболее подробно исследован композит титан – триалюминид титана, который широко применяется в современной технике. Композиты на основе триалюминидов циркония, ниобия и тантала в литературе практически не рассматриваются. В работах, посвященных материалам на основе триалюминидов титана, остаются неисследованными такие структурные аспекты, как формирование сверхструктур, различных типов текстуры и механизмы диффузии атомов алюминия и титана в решетке триалюминидов. В связи с этим, диссертационная работа Эмурлаевой Юлии Юрьевны, имеющая целью изучение диффузионного роста триалюминидов титана, циркония, ниобия и тантала, и оценку их механических свойств является актуальной как с научной, так и с практической точек зрения.

Научная новизна работы заключается в обосновании вероятных механизмов диффузии, реализующихся в триалюминидов титана, циркония и ниобия. Для решения данного вопроса автор использует математическое моделирование, анализ геометрических особенностей кристаллографических структур триалюминидов, а также данные, полученные экспериментальным путем. Показано, что перескок алюминия «на место ближайшего соседа» является одним из наиболее предпочтительных механизмов диффузии в триалюминидов, при этом диффузия атомов титана, циркония, ниобия по механизму скачков на место ближайшего соседа маловероятна. С использованием метода молекулярной динамики обоснован механизм межзельной диффузии атомов алюминия в соединении $TiAl_3$, объясняющий роль атомов алюминия в процессе роста интерметаллидного слоя в направлении $[001]$.

С использованием методов рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа был определен фазовый состав интерметаллидных прослоек. С использованием синхротронной рентгеновской дифракции и теории функционала плотности зафиксирован и обоснован градиентный характер изменения параметров ячейки фазы $ZrAl_3$ по толщине прослойки, возникшей в процессе отжига. Показано, что метод непрерывного рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения дает возможность точного определения стадий формирования и роста интерметаллидных слоев во время изотермической выдержки.

Механические свойства интерметаллидных прослоек определялись методом инструментального индентирования. Автор показала, что особенности градиентного строения определяют анизотропию механических и триботехнических свойств интерметаллидных слоев.

Практическая значимость диссертационной работы

Практическая значимость работы состоит в возможности использования полученных результатов при выборе режимов термической обработки биметаллов и слоистых материалов, склонных к химическому взаимодействию и образованию интерметаллидов.

Проведенные в диссертационной работе исследования позволили обосновать технические решения, направленные на разработку СММК композитов, включающих алюминий и переходные металлы.

На программное обеспечение, разработанное Ю.Ю. Эмурлаевой в рамках выполнения диссертационной работы, получено четыре свидетельства о государственной регистрации.

Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе НГТУ при проведении лекций и лабораторных работ в учебных курсах, связанных с получением композиционных материалов, диффузией в металлах и сплавах и исследованием структуры методом рентгенофазового анализа.

Достоверность результатов

Экспериментальные исследования выполнены на сертифицированном аналитическом оборудовании, технический уровень которого соответствует современным требованиям по чувствительности, надежности и уровню автоматизации. Надежность и достоверность выводов, сформулированных на основе экспериментальных результатов, обеспечивается применением различных взаимодополняющих методов исследований и подтверждается публикацией результатов в высокорейтинговых международных журналах. Экспериментальные результаты, полученные в работе Ю.Ю. Эмурлаевой, не противоречат литературным данным по теме диссертации, опубликованным в отечественных и зарубежных источниках. Основные результаты работы достаточно полно отражены в 11 научных работах: в 4 в изданиях, рекомендованных ВАК, и в 7, входящих в базы цитирования WoS и Scopus.

Анализ содержания диссертации

На отзыв предоставлены:

- диссертация, изложенная на 224 странице, состоящая из введения, семи разделов, заключения, библиографического списка из 309 наименований и шести приложений, включающих акты об использовании результатов работы и свидетельства о регистрации программ для ЭВМ.

- автореферат, изложенный на 20 страницах, отражающий научную новизну, теоретическую и практическую значимость диссертационной работы, содержащий положения, выносимые на защиту, кратко представляющий основные результаты работы и выводы из них, список публикаций по теме диссертации.

Во введении диссертационной работы обоснована ее актуальность, сформулированы цель и задачи, приведена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту, указаны методы исследования, отмечен личный вклад автора.

В первом разделе диссертационной работы представлен аналитический обзор литературных данных по теме исследования. Представлены основные технологии получения слоистых композитов с интерметаллидной составляющей. Проведен анализ опубликованных данных о структуре и свойствах алюминидов двойных систем Al - Ti, Al - Zr, Al - Nb и Al - Ta. Особое внимание уделено описанию особенностей диффузии в интерметаллидах с различными структурами.

Во втором разделе приведены сведения о материалах, использованных в экспериментальных исследованиях. Описан взрывной метод получения двухслойных заготовок для отжига с целью выращивания алюминидных прослоек и указаны режимы отжига. Описаны используемые методы исследования структуры, фазового состава,

механических и триботехнических свойств интерметаллидных слоев, сформированных во время термической обработки сваренных взрывом заготовок. Описаны методы численного моделирования процессов диффузии, определения энергии образования и перемещения точечных дефектов в металлах.

Третий раздел посвящен подробному исследованию структурных превращений и кинетики роста интерметаллидных прослоек в процессе отжига биметаллических заготовок Al - Ti, Al - Zr, Al - Nb и Al - Ta. Подробно описана зеренная структура, кристаллографическая текстура и фазовый состав, формирующиеся в процессе диффузионного роста интерметаллидных прослоек.

При отжиге сваренного взрывом композита Al - Ti формируются две модификации триалюминида титана – $TiAl_3$ со структурой $D0_{22}$ и сверхструктура на его основе – Ti_8Al_{24} . Отмечено, что сверхструктуру Ti_8Al_{24} можно рассматривать как одну из длиннопериодных структур в соединениях $Ti_{1+x}Al_{3-x}$, образующихся в связи с недостатком алюминия для построения стехиометрического триалюминида титана на границе с титаном.

Исследования интерметаллидного слоя, формирующегося при отжиге биметалла Al - Ti, методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме in-situ, позволили выявить момент зарождения и стадии роста триалюминида титана. Рост интерметаллидного слоя в процессе изотермической выдержки может быть разделен на три стадии. Для первой стадии характерна малая скорость роста интерметаллида. Вторая стадия отличается быстрым ростом всех дифракционных максимумов триалюминида титана. Скорость роста интерметаллида на третьей стадии контролируется диффузией атомов через промежуточный интерметаллидный слой.

В процессе отжига сваренного взрывом композита Al - Zr образуется только одна фаза – $ZrAl_3$ со структурой $D0_{23}$. Для диффузионного слоя $ZrAl_3$ характерны два типа текстуры: зёрна триалюминида циркония ориентируются в направлении $[001]$ вблизи границы Al - $ZrAl_3$ и в направлениях $\langle 100 \rangle$ в остальном объеме интерметаллида. Оба типа текстуры автор диссертационной работы объясняет особенностями роста интерметаллидной прослойки в процессе отжига биметаллов.

Используя дифракцию синхротронного рентгеновского излучения и моделирование методом ТФП было установлено, что параметры элементарной ячейки и полная энергия триалюминида циркония немонотонно изменяются по толщине интерметаллидного слоя. Ю.Ю. Эмурлаева объяснила данное явление разной продолжительностью протекания релаксационных процессов (ростом зёрен и аннигиляцией дефектов кристаллического строения) для участков слоя, возникших в начальные моменты отжига и подвергнутые термическому воздействию в течение более длительного промежутка времени, по сравнению с участками, образовавшимися позднее.

В данном разделе также отмечены особенности структуры интерметаллидных прослоек после отжига биметаллов Al - Nb и Al - Ta. Определены значения энергии активации роста интерметаллидов в биметаллах Al - Ti и Al - Zr, интегральные коэффициенты взаимной диффузии, коэффициенты самодиффузии атомов алюминия и титана в соединении $TiAl_3$.

В четвертом разделе представлены результаты исследований микромеханических свойств сваренных взрывом биметаллов до и после отжига. По результатам испытаний сделано заключение, что зоны перемешивания материалов до отжига характеризуются явно выраженной неоднородностью механических свойств, что связано с локальной неоднородностью химического и фазового составов материала.

В направлении от алюминия к границам $TiAl_3$ - Ti и $ZrAl_3$ - Zr микротвердость интерметаллидных слоев возрастает, что связано с существенным уменьшением размеров зерен интерметаллидных фаз вблизи пластин титана и циркония. Показатели твердости и модуля упругости $NbAl_3$ и $TaAl_3$ соответствуют опубликованным данным. Также была оценена вязкость разрушения интерметаллидов $TiAl_3$ и $ZrAl_3$.

При испытании на изнашивание интерметаллидного слоя $TiAl_3$ зафиксирована анизотропия триботехнических свойств. Данное явление автор диссертации объясняет наличием выраженной кристаллографической текстуры, формирующейся в процессе роста интерметаллидного слоя.

В пятом разделе описываются особенности формирования точечных дефектов и механизмы диффузии в триалюминиде титана, ниобия и циркония.

С использованием теории функционала плотности определены значения энергии формирования точечных дефектов в триалюминиде титана, циркония и ниобия. Установлено, что наиболее низкое значение энергии формирования вакансий в подрешетке алюминия соответствует соединению $ZrAl_3$, что объясняет быстрый рост данного слоя при отжиге биметалла Al - Zr.

Методом упругой ленты определены значения потенциальных барьеров для различных типов скачков атомов в триалюминиде титана, циркония и ниобия. Установлено, что наиболее вероятным диффузионным процессом в данных соединениях является скачок атомов алюминия «на место ближайшего соседа».

С использованием метода молекулярной динамики обоснован механизм межузельной диффузии атомов алюминия в соединении $TiAl_3$, заключающийся в эстафетном перемещении двойного дефекта в форме гантели от одной цепочки октаэдрических пор интерметаллида к другой.

В шестом разделе приведены примеры практического использования полученных в рамках диссертации результатов. Описаны разработанные программы, предназначенные для исследования явлений, сопутствующих диффузии в интерметаллидах.

В заключении сформулированы основные выводы на основе полученных в ходе выполнения диссертационной работы результатов.

Замечания

1. В первом разделе диссертации для удобства работы с текстом следовало бы привести равновесные диаграммы двойных металлических систем, на которых были проведены исследования.
2. В качестве одной из причин ускоренного роста прослойки $TiAl_3$ на начальной стадии указывается (стр. 92) локальный подогрев за счет экзотермической реакции образования триалюминида. Действительно, в порошковых смесях титана и алюминия эта реакция в режиме теплового взрыва или фронтального горения приводит к сильному разогреву. Однако возможность заметного повышения температуры на плоской границе биметалла из титана и алюминия при относительно невысокой скорости нагрева до температуры изотермической выдержки крайне сомнительна. Особенно, если учесть высокую теплопроводность алюминия.
3. Из четырех исследованных биметаллов в двух (Al-Ti и Al-Zr) толщина диффузионных алюминидных слоев в результате отжига оказывается на порядок больше, чем у двух других биметаллов (Al-Nb и Al-Ta). К сожалению, в работе отсутствует обсуждение возможных причин такого большого различия скоростей диффузионного роста триалюминидных промежуточных слоев в исследованных системах.
4. На равновесных диаграммах исследованных систем имеется много (от трех до десяти) алюминидных фаз. Однако во всех исследованных диффузионных парах обнаружена единственная фаза состава $MeAl_3$. Возникает вопрос о причинах отсутствия других алюминидных фаз в диффузионных парах.
5. Диссертационная работа состоит из двух частей. Первая содержит описание и обсуждение структуры и микромеханических характеристик триалюминидных прослоек, возникающих при отжиге в биметаллических парах алюминия с титаном, цирконием, ниобием и танталом. В другой части работы представлены результаты численного моделирования диффузионных процессов в триалюминиде титана, циркония и тантала. При этом определены энергии формирования различных точечных дефектов в $TiAl_3$,

$NbAl_3$ и $ZrAl_3$ с использованием теории функционала плотности, для решеток триалюминидов титана, циркония и ниобия рассчитана величина активационных барьеров для различных вариантов перемещения атомов, проанализированы особенности процесса диффузии в двух различных кристаллографических модификациях триалюминидов титана. К сожалению, в работе не обсуждается вопрос о возможности применения результатов численного моделирования для объяснения большого различия в кинетике диффузионного роста прослоек $TiAl_3$ и $ZrAl_3$ по сравнению с ростом $NbAl_3$ и $TaAl_3$.

Сделанные замечания не изменяют общей положительной оценки работы Ю.Ю. Эмурлаевой.

Заключение. Содержание диссертационной работы «Структура и механические свойства интерметаллидных слоев, полученных при отжиге биметаллов Al - Me (Me = Ti, Zr, Nb, Ta)» Эмурлаевой Ю.Ю. соответствует паспорту специальности: 2.6.17 – Материаловедение. Диссертация содержит достаточное количество иллюстративного материала, написана грамотным научно-техническим языком. Текст автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы.

Представленная к защите диссертация соответствует требованиям пункта п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842) и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, направленной на расширение представлений о диффузионных процессах во время изотермического отжига, имеющей существенное значение для развития технологических процессов создания СММК материалов.

Считаю, что автор диссертации Эмурлаева Юлия Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение.

Официальный оппонент:
доктор технических наук, доцент,
главный научный сотрудник
лаборатории физики консолидации порошковых
материалов

Прибытков Геннадий Андреевич

16.10.2023

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физики прочности
и материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук

634055, Россия, Томская обл., г. Томск, пр.
Академический, 2/4
тел.: +7 (3822) 28-69-67, +7 (3822) 491-881
эл.почта: gapribyt@mail.ru

Подпись Г.А. Прибыткова:
Ученый секретарь ИФПМ
кандидат физико-математ

Н.Ю. Матольгина

Принято в совете 24.10.2023
Першин В.В.

Сопровождаю оригиналом 29.10.2023
проф. Эмурлаева Ю.Ю.