

На правах рукописи



ВЕСЕЛКОВ СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск – 2025

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и физико-химия материалов» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель:

Трофимов Евгений Алексеевич, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов»

Официальные оппоненты:

Сулицин Андрей Владимирович, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой литейного производства и упрочняющих технологий, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»;

Бирюков Александр Игоревич, кандидат химических наук, проректор по научной работе, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук.

Защита состоится «18» июня 2025 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте:
<https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/veselkov-sergey-nikolaevich>



Отзыв на автореферат, заверенный печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета.

Тел.: +7-904-810-35-71, email: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан «___» 2025 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент



Созыкин Сергей Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время одним из перспективных направлений развития в области материаловедения являются исследования по созданию высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) и изучению их свойств. Первые работы, направленные на получение и исследование высокоэнтропийных сплавов, были представлены учеными из Тайваньского университета. Опираясь на предположение, что высокое значение конфигурационной энтропии смешения может способствовать подавлению образования интерметаллических фаз и стабилизации многокомпонентного однофазного твердого раствора металлов, было обнаружено, что для некоторых сплавов эквимолярного состава, образованных пятью и более металлами, характерна однофазная структура (твердый раствор с ГЦК или ОЦК структурой). Поскольку предполагалось, что обнаруженное явление связано с высокой энтропией смешения, было предложено назвать сплавы, состоящие из пяти и более элементов в эквимолярных или близких к эквимолярным концентрациях высокоэнтропийными сплавами (ВЭС). Дальнейшее исследование свойств высокоэнтропийных сплавов показало, что подобные многокомпонентные сплавы обладают такими привлекательными свойствами, как высокая твердость, износостойкость, жаропрочность, коррозионная стойкость, хорошая низкотемпературная пластичность и сверхпластичные свойства.

Целью настоящей работы является систематическое изучение термодинамических и кинетических характеристик гетерогенных химических реакций окисления высокоэнтропийных сплавов, а также установление закономерностей в последовательности образования оксидных фаз, сопряженных с высокоэнтропийными сплавами.

В связи с этим были поставлены **следующие задачи:**

1) Обобщение и систематизация информации о физико-химических параметрах реакций взаимодействия высокоэнтропийных сплавов с кислородом с образованием сопряженных фаз.

2) Разработка методик экспериментального и теоретического исследования гетерогенных химических реакций окисления высокоэнтропийных сплавов.

3) Комплексное физико-химическое исследование процесса окисления при температурах 700-1000 °С твердых эквимолярных или близких к эквимолярным металлических растворов методами термогравиметрии, порошковой дифракции, электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа, с определением величин скорости и энергии активации реакций окисления и последовательности фазообразования.

4) Разработка методов представления результатов расчёта основных термодинамических параметров процессов взаимодействия “металлический раствор – сопряженные оксидные фазы” для высокоэнтропийных металлических растворов. Расчёт диаграмм состояния металлических

растворов, находящихся в равновесии с образующимися в ходе окисления сопряжёнными фазами.

Научная новизна:

1) Впервые выполнены обобщение, систематизация и анализ имеющейся в литературе информации о физико-химических параметрах реакций взаимодействия высокоэнтропийных сплавов с кислородом с образованием сопряжённых оксидных фаз.

2) Получены новые экспериментальные данные о результатах взаимодействия ряда высокоэнтропийных и среднеэнтропийных сплавов, которые ранее не становились предметом такого исследования, с кислородом, позволившие определить кинетические характеристики окисления (константы скорости для изученных процессов при различных температурах, а также для систем Al-Co-Cr-Fe-Ni-Si и Al-Co-Cr-Fe-Ni-Mn – энергии активации процесса окисления), а также получить информацию о последовательности образования фаз, сопряжённых с изученными сплавами.

3) Впервые расчётным путём построены фазовые диаграммы, связывающие изменения в составе твёрдых металлических растворов, а также металлических расплавов, состав которых позволяет отнести их к высокоэнтропийным, с качественными изменениями в составе равновесных сложных фаз.

Практическая ценность и реализация результатов работы. Ряд изученных материалов показали высокий уровень сопротивления к высокотемпературному окислению, в связи с чем можно рассматривать как перспективные материалы для изготовления деталей, работающих при повышенных температурах (детали газовых турбин, турбореактивных и реактивных двигателей и т.п.).

Продемонстрировано, как применение термодинамического моделирования позволяет прогнозировать образующиеся при высокотемпературным окислении ВЭС оксидные фазы, что может быть использовано в прикладных исследованиях, направленных на создание новых жаростойких сплавов.

Полученные результаты открывают путь для дальнейших исследований прикладного характера, поскольку подходы, используемые в работе, предусматривают возможность расширения круга возможных исследуемых сплавов, включая новые сплавы, имеющие перспективу применения в промышленности.

На защиту выносятся:

1) Результаты анализа и систематизации информации о физико-химических параметрах реакций высокоэнтропийных сплавов с кислородом с образованием сопряжённых оксидных фаз.

2) Результаты экспериментального исследования процесса окисления высокоэнтропийных сплавов, относящихся к системам Al-Co-Cr-Fe-Ni-M (где M – V, Ti, Cu, Si и Mn). Кинетические характеристики окисления, а

также информация о последовательности образования фаз, сопряжённых с изученными высокоэнтропийными сплавами.

3) Результаты экспериментального исследования процесса окисления эквимолярных сплавов MoTaTiCr, WTaTiCr, WMoTaTiCr, WTaAlCr, WMoTaAlCr и WMoVTiCr. Кинетические характеристики окисления, а также информация о последовательности образования фаз, сопряжённых с изученными сплавами.

4) Комплекс фазовых диаграмм, связывающих изменения в составе высокоэнтропийных твёрдых и жидких металлических растворов, с качественными изменениями в составе равновесных оксидных фаз.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов работы обеспечивается применением современных методов и средств оценки состава, структуры и свойств экспериментальных образцов, а также использованием современного специализированного программного обеспечения (программного комплекса FactSage). Результаты, полученные в данной работе, соответствуют современным теоретическим представлениям и согласуются с экспериментальными и теоретическими данными, полученными и опубликованными другими авторами.

Личный вклад автора. Основу диссертационной работы составили результаты исследований, полученных автором в период с 2019 по 2023 гг. Вклад автора заключается в определении цели работы и постановке задач исследования, в обзоре литературных источников, в выполнении части экспериментальных работ, в анализе и обработке полученных результатов, их обобщении, в выполнении работ по подбору методик термодинамического моделирования, формулировке выводов, выступлении с докладами на конференциях. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и другими соавторами.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы представлены на следующих конференциях: 1) 13 Конференция аспирантов и докторов, Челябинск, 06-30 апреля 2021 г.; 2) The International Conference MELTS, 12-18 сентября, 2021 г., Екатеринбург, Россия; 3) III международная школа-конференция молодых ученых, 11-15 октября 2021 г., Екатеринбург, Россия; 4) 15 Конференция аспирантов и докторов, 17-30 апреля 2023 г., Челябинск, Россия; 5) V международная школа-конференция «Перспективные высокоэнтропийные материалы», 09-13 октября 2023 г., Санкт-Петербург, Россия; 6) 16 Конференция аспирантов, 22-26 апреля 2024 г., Челябинск, Россия; 7) XXIV Международная конференция по химической термодинамике в России, 01-05 июля 2024 г., Иваново, Россия.

Публикация результатов работы. Основные материалы диссертации изложены в 8 печатных работах, из них 4 публикации в изданиях, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Общий объём работы составляет 145 страницы, 64 рисунка и 12 таблиц. Список

литературы содержит 138 наименований.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Е.А. Трофимову за поддержку, консультирование и помощь в работе. За сотрудничество и помошь в работе над диссертацией, проведении экспериментов и анализе их результатов автор выражает благодарность PhD A. Остовари Могаддам, к.х.н. О.В. Самойловой, к.т.н. Н.А. Шабуровой, к.ф.-м.н. В.Е. Живулину, к.х.н. М.В. Сударикову.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены актуальность исследований, сформулирована цель, определены задачи, научная новизна и практическая значимость исследования, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор научной литературы, отражающий современное состояние работ по теме диссертационного исследования.

Описаны основные особенности высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), а также приведены данные о высокотемпературном окислении ВЭС на основе металлов подгруппы Fe (системы Al-Co-Cr-Fe-Ni и Mn-Co-Cr-Fe-Ni) и ВЭС на основе тугоплавких переходных металлов. Данные группы ВЭС выбраны в связи с тем, что изучение их окисления представляет наибольший практический интерес.

По результатам аналитического обзора для всех рассмотренных систем обобщены данные о приросте массы при окислении ВЭС на воздухе из разных источников, которые были сведены в таблицы для выбранных систем ВЭС. Таблицы дополнены рассчитанными значениями энергии активации.

По литературным данным составлен список продуктов окисления ВЭС, обнаруженных в экспериментах, и из которого видно, что состав наблюдаемых оксидных пленок очень сложен и разнообразен.

Вторая глава посвящена описанию методов и оборудования для изучения процесса высокотемпературного окисления твёрдых образцов ВЭС, а также описаны используемые материалы для изготовления образцов.

В процессе эксперимента для взвешивания исходных компонентов использовались аналитические весы модели CAS XE-300. Для выплавки образцов использовались металлические гранулы и порошки, характеризуемые высоким уровнем чистоты ($> 99,9$ мас.%). Для ВЭС системы $Al_xCoCrFeNiM$ смесь материалов (шихту) загружали в тигли из оксида алюминия с графитовой крышкой и плавили в лабораторной индукционной печи УПИ-60-2. Для W-содержащих систем ВЭС/СЭС шихту из металлических порошков прессовали в таблетки и подвергали процессу дугового плавления в аргонодуговой печи.

Для изучения фазового состава применялся метод порошковой рентгеновской дифракции (XRD) посредством прибора Rigaku Ultima IV с использованием медного Ка-излучения с длиной волны $\lambda=0.15406$ Å.

Анализ микроструктуры был осуществлен при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM7001F, укомплектованного системой энергодисперсионной спектроскопии (EDS) Oxford INCA X-max 80. Данное оборудование также использовалось для исследования состава и морфологических особенностей оксидных слоев.

Исследование процессов окисления образцов выполнялось в изотермических условиях с использованием дериватографа Q-1500D.

Описаны основные особенности метода CALPHAD, используемого для термодинамического описания результатов процессов окисления образцов ВЭС. Приведен обзор литературных данных о термодинамическом моделировании, применяемом в изучении ВЭС. Описан выбранный для работы программный комплекс FactSage (версии 7.3-8.0) для термодинамического моделирования методом CALPHAD с использованием разных баз данных. Для моделирования металлических фаз (металлический сплав, ГЦК и ОЦК), а также газообразного кислорода рекомендованы данные базы SGTE (2014 г., Scientific Group Thermo data Europe, Франция), а для описания оксидных фаз использовалась база данных FToxid совместно с некоторыми данными базы FactPS. Производители двух последних баз – Thermfact/CRCT (Канада) и GTT-Technologies (Германия) совместно.

В третьей главе приведены результаты исследования высокотемпературного окисления твердых образцов ВЭС на основе системы Al-Co-Cr-Fe-Ni с добавками V, Ti, Cu, Si и Mn, а также тугоплавких эквимолярных высокоэнтропийных/среднеэнтропийных сплавов (ВЭС/СЭС).

Обоснован выбор исследуемых в работе систем ВЭС. Основной причиной выбора этих систем стало то, что для этих сплавов в литературе отсутствовали систематические исследования устойчивости к окислению на воздухе при высоких температурах. В то же время важно изучить эти сплавы потому, что они являются потенциальными кандидатами для применения в качестве материалов, работающих при высоких температурах.

Представлены результаты изучения фазового состава и приведен микроструктурный анализ для ВЭС $Al_{0,25}CoCrFeNiCu$, $Al_{0,5}CoCrFeNi_{1,6}Ti_{0,7}$, $Al_{0,25}CoCrFeNiV$, $Al_{0,25}CoCrFeNiMn$ и $Al_{0,45}CoCrFeNiSi_{0,45}$ в литом состоянии. Также получены данные испытаний образцов на окисление при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для ВЭС с Mn и Si при $700\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течении 10 ч выдержки. На рис. 1-2 показаны кинетические кривые окисления образцов для вышеуказанных ВЭС.

После окисления было проведено изучение полученных оксидных пленок на поверхности образцов: морфологии, микроструктуры (SEM-BSE), химического состава (EDS) и фазового состава (XRD). На рис. 3-4 показаны XRD-спектры изученных ВЭС после высокотемпературного окисления.

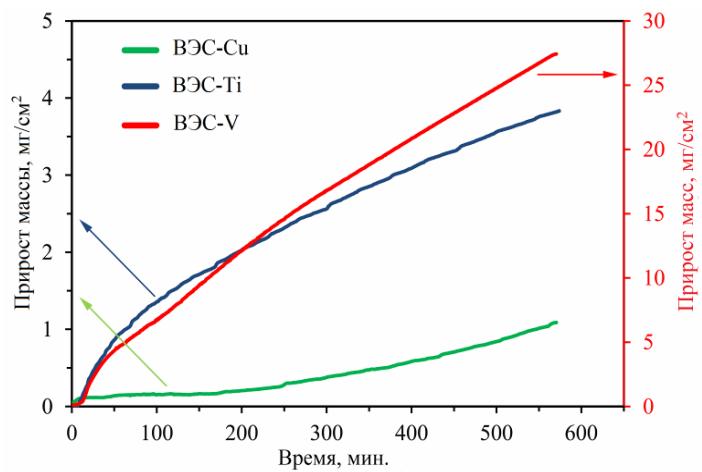


Рисунок 1 – Кинетические кривые окисления для ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$, $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$ и $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$ при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха в течение 10 ч выдержки

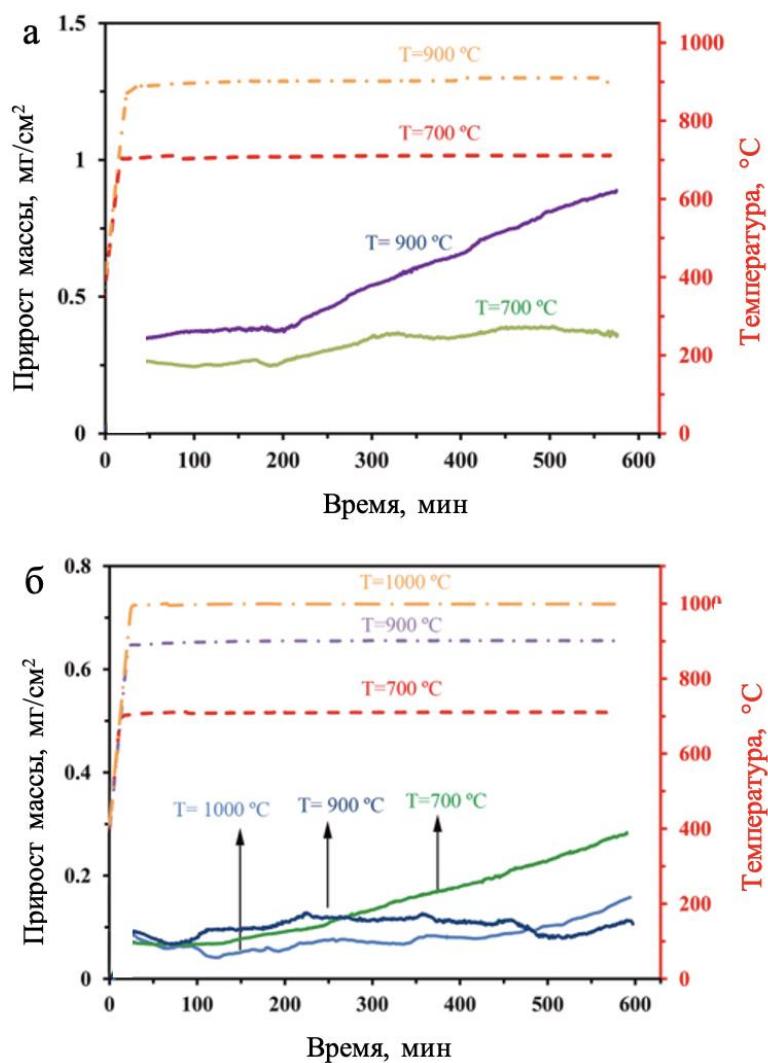


Рисунок 2 – Кинетические кривые окисления для ВЭС
 (а) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ и (б) $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ при различных температурах
 в атмосфере воздуха в течение 10 ч выдержки

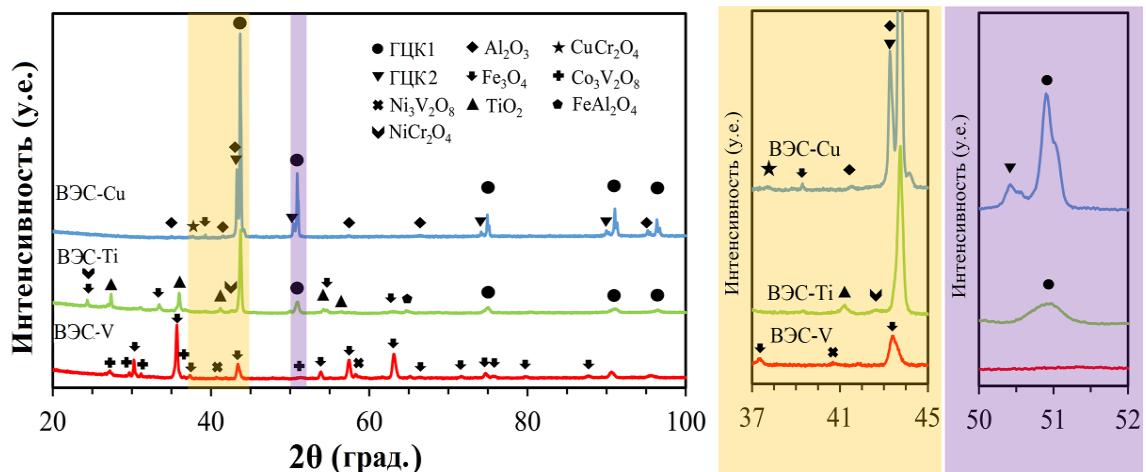


Рисунок 3 – XRD-спектры исследуемых ВЭС после высокотемпературного окисления: (а) $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNiCu}$; (б) $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}_{1.6}\text{Ti}_{0.7}$;
(в) $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNiV}$

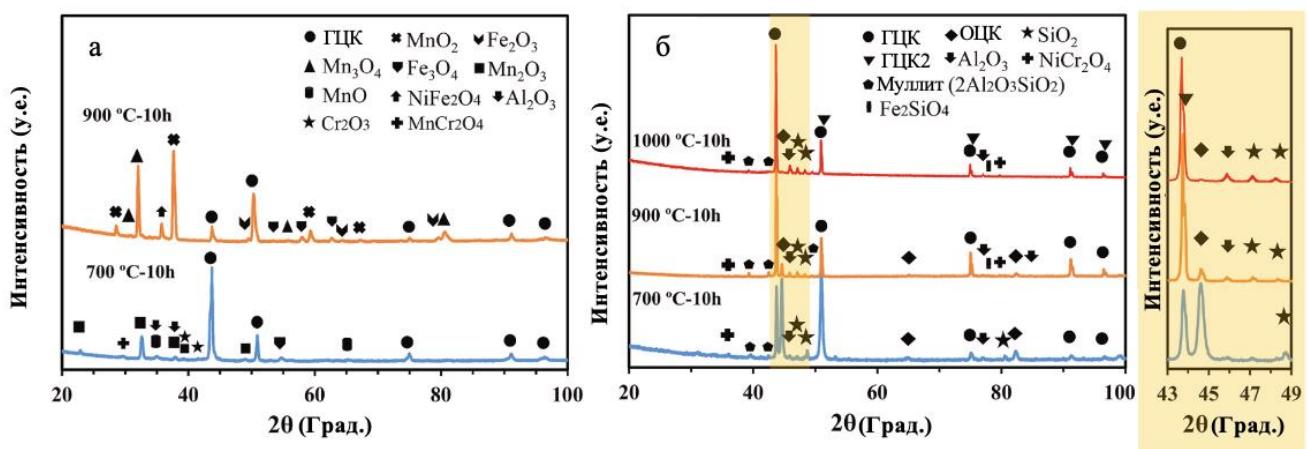


Рисунок 4 – XRD-спектры исследованных ВЭС после высокотемпературного окисления для ВЭС $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNiMn}$ (а) и $\text{Al}_{0.45}\text{CoCrFeNiSi}_{0.45}$ (б)

На рис. 5-7 представлены микроструктура (BSE-SEM) и карты распределения элементов (EDS), сделанных на поперечных шлифах изученных образцов, по которым были определены толщины образовавшихся оксидных пленок, а также оценено распределение элементов в металле и в самой пленке.

Результаты исследований, представленные на рисунках 3-7 (XRD, BSE-SEM, EDS), позволили установить, что добавление Cu, Ti, Mn, Si и V в базовую систему ВЭС AlCoCrFeNi существенно меняет тип образующихся оксидных фаз. В оксидной пленке на сплаве с Cu преобладает корунд (на основе Al_2O_3). На поверхности образцов сплавов $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNiV}$ и $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}_{1.6}\text{Ti}_{0.7}$ были обнаружены оксиды переходных металлов (в том числе Fe_3O_4). Отличие между двумя этими ВЭС заключалось в наличии фаз типа $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ на сплаве с V. Образец ВЭС $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNiMn}$ характеризовался наличием оксидного

слоя, состоящего в основном из оксидов марганца и железа, а именно: MnO_2 , Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и NiFe_2O_4 , а сплав $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ – оксидным слоем, состоящим Al_2O_3 , SiO_2 и муллита ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

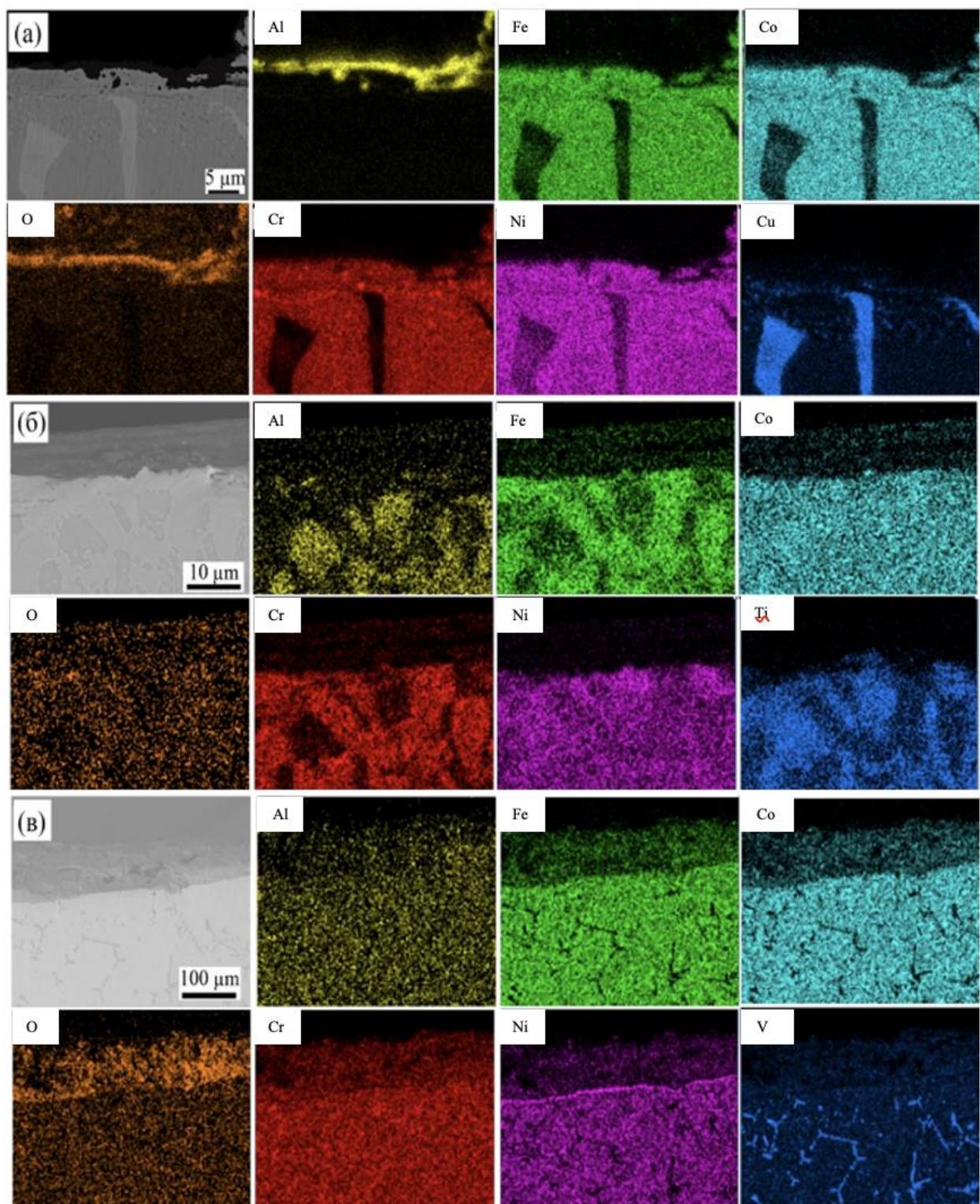


Рисунок 5 – Микроструктура, полученная на поперечных шлифах (BSE-SEM) и карты элементов (EDS) для образцов ВЭС после высокотемпературного окисления: (а) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$; (б) $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$; (в) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$

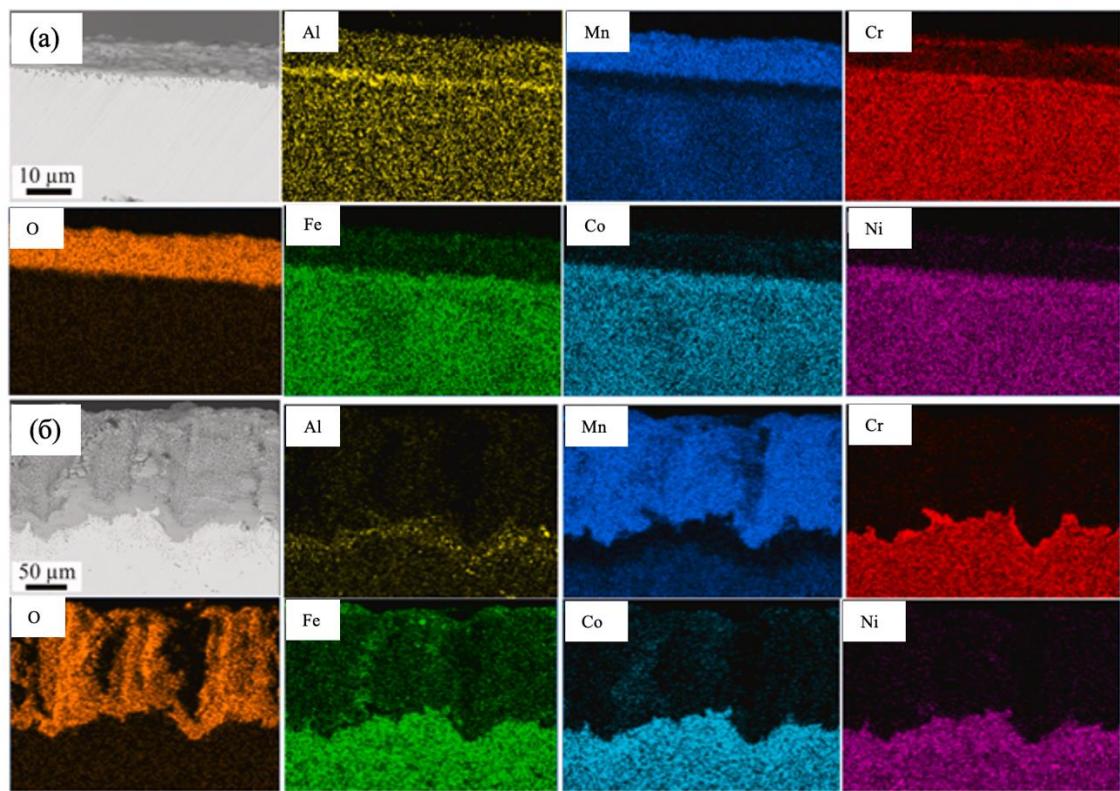


Рисунок 6 – Микроструктура, полученная на поперечных шлифах (BSE-SEM) и карты элементов (EDS) для образцов ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$, окисленных в течение 10 ч при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

В таблице 1 продемонстрированы результаты изучения прироста массы для ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$, $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$, $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$, $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ и $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$, расчета энергии активации для двух сплавов ($\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ и $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$), а также результаты расчета константы скорости k для всех сплавов при всех использованных температурах.

Таблица 1 – Прирост массы после окисления, расчеты энергии активации и константы скоростей процессов окисления

Сплав	$t, \text{ }^{\circ}\text{C}$	Прирост массы, $\text{мг}/\text{см}^2$			Энергия активации, $\text{кДж}/\text{моль}$	Константа скорости k , $\text{г}^2/\text{см}^4\text{с}$
		1 ч	5 ч	10 ч		
$\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$	900	~0,10	~0,25	~1,00	-	$2,8 \cdot 10^{-11}$
$\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$	900	~0,90	~2,50	~3,80	-	$4,0 \cdot 10^{-10}$
$\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$	900	~6,00	~16,00	~28,00	-	$2,2 \cdot 10^{-8}$
$\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$	700	~0,25	~0,27	~0,26	107	$1,9 \cdot 10^{-12}$
	900	~0,35	~0,50	~0,80		$1,8 \cdot 10^{-11}$
$\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$	700	~0,07	~0,12	~0,25	74	$1,7 \cdot 10^{-12}$
	900	~0,09	~0,10	~0,08		$1,8 \cdot 10^{-13}$
	1000	~0,08	~0,06	~0,12		$4,0 \cdot 10^{-13}$

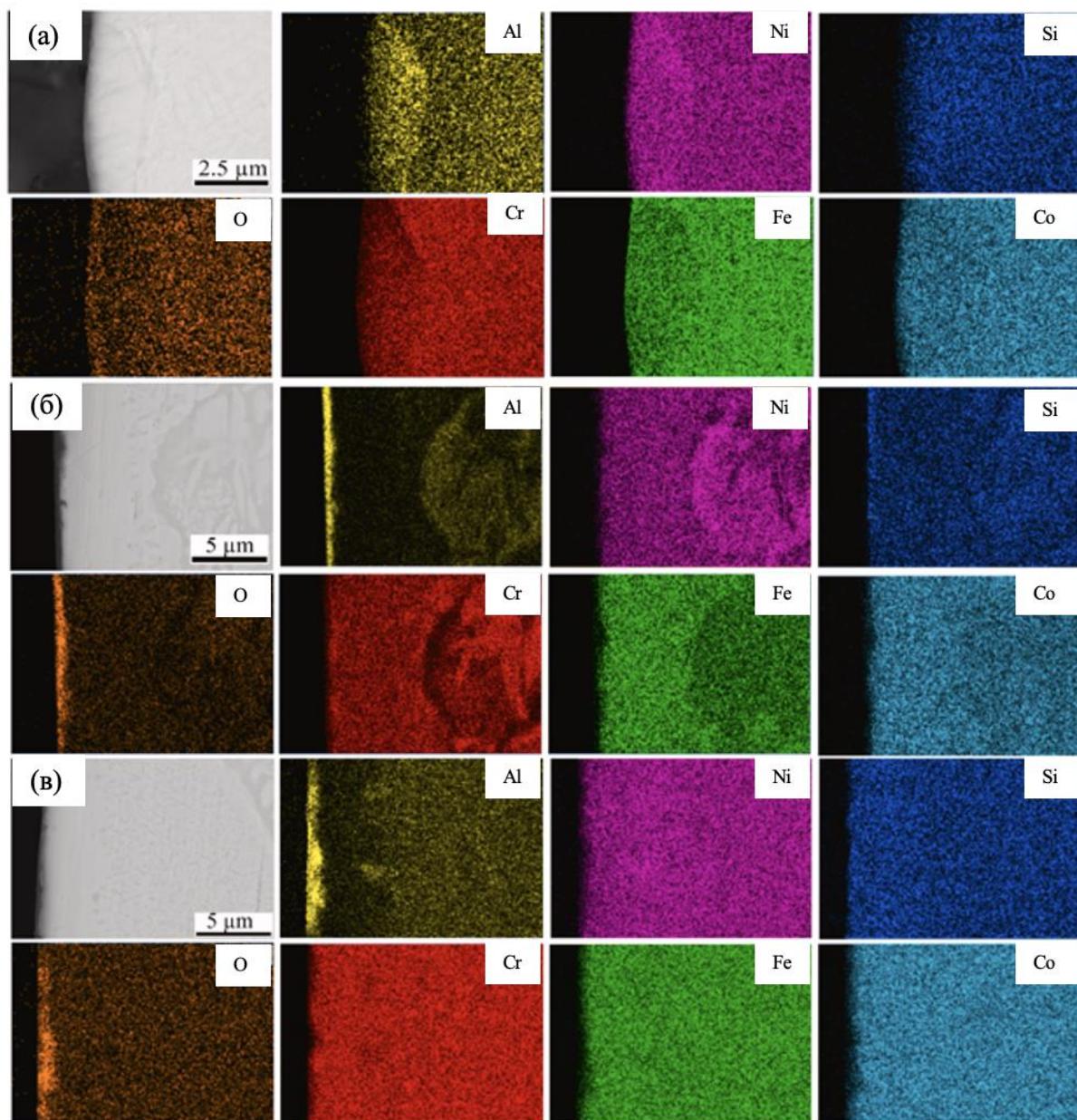


Рисунок 7 – Микроструктура, полученная на поперечных шлифах (BSE-SEM) и карты элементов (EDS) для образцов ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$, окисленных в течение 10 ч при 700 °C (а), 900 °C (б), 1000 °C (в)

Аналогичные исследования были проведены для ВЭС/СЭС MoTaTiCr , WTaTiCr , WMoTaTiCr , WTaAlCr , WMoTaAlCr и WMoVTiCr .

На рисунке 8 показаны кинетические кривые окисления образцов, а на рисунке 9 – XRD-спектры, снятые с окисленной поверхности образцов.

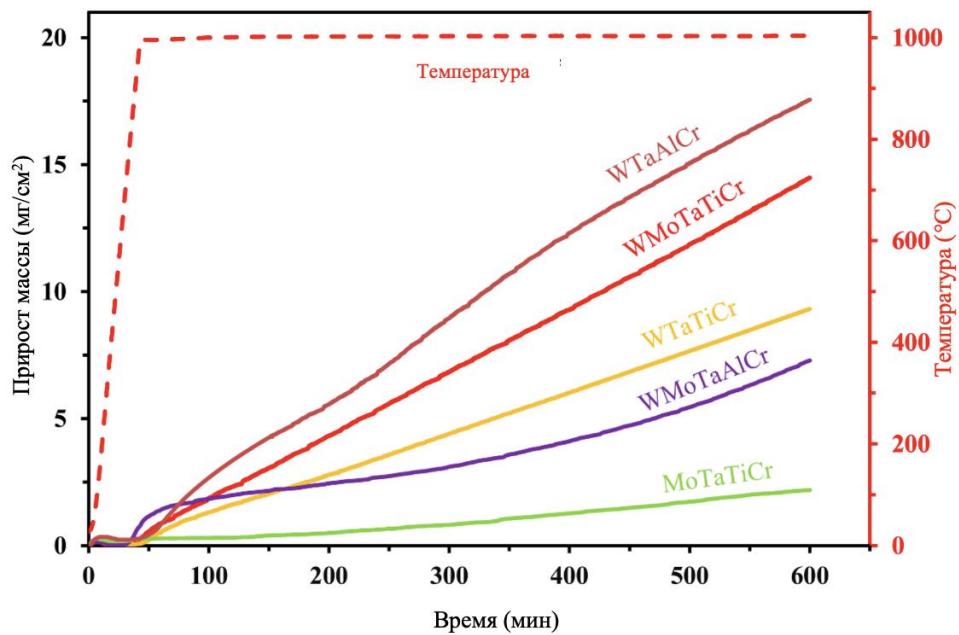


Рисунок 8 – Кинетические кривые окисления для ВЭС/СЭС MoTaTiCr, WMoTaTiCr, WTaTiCr, WTaAlCr и WMoTaAlCr при 1000 °C в атмосфере воздуха в течение 10 ч выдержки

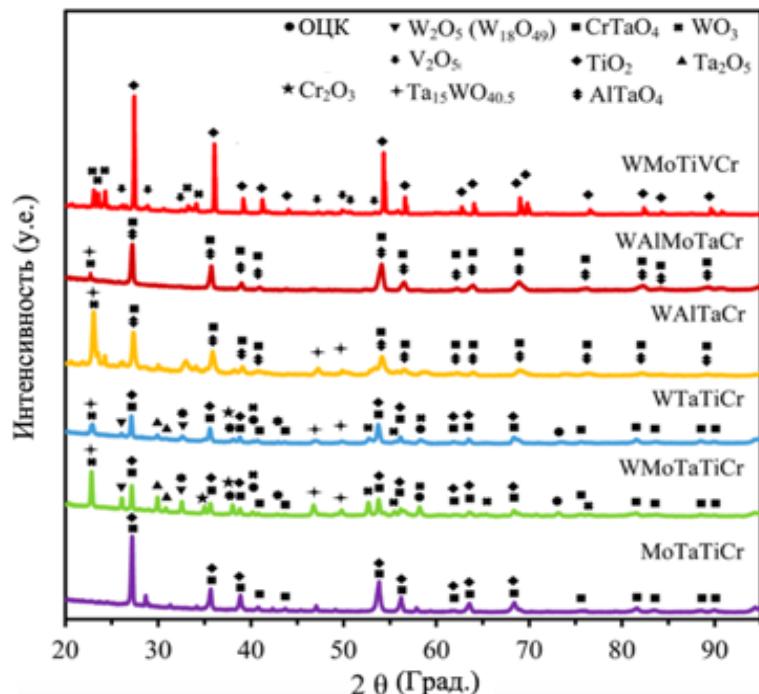


Рисунок 9 – XRD-спектры исследуемых ВЭС/СЭС после высокотемпературного окисления

Для этих сплавов была изучена микроструктура (BSE-SEM) на поперечных шлифах после окисления с использованием карт распределения элементов (EDS). Результаты представлены на рис.10.

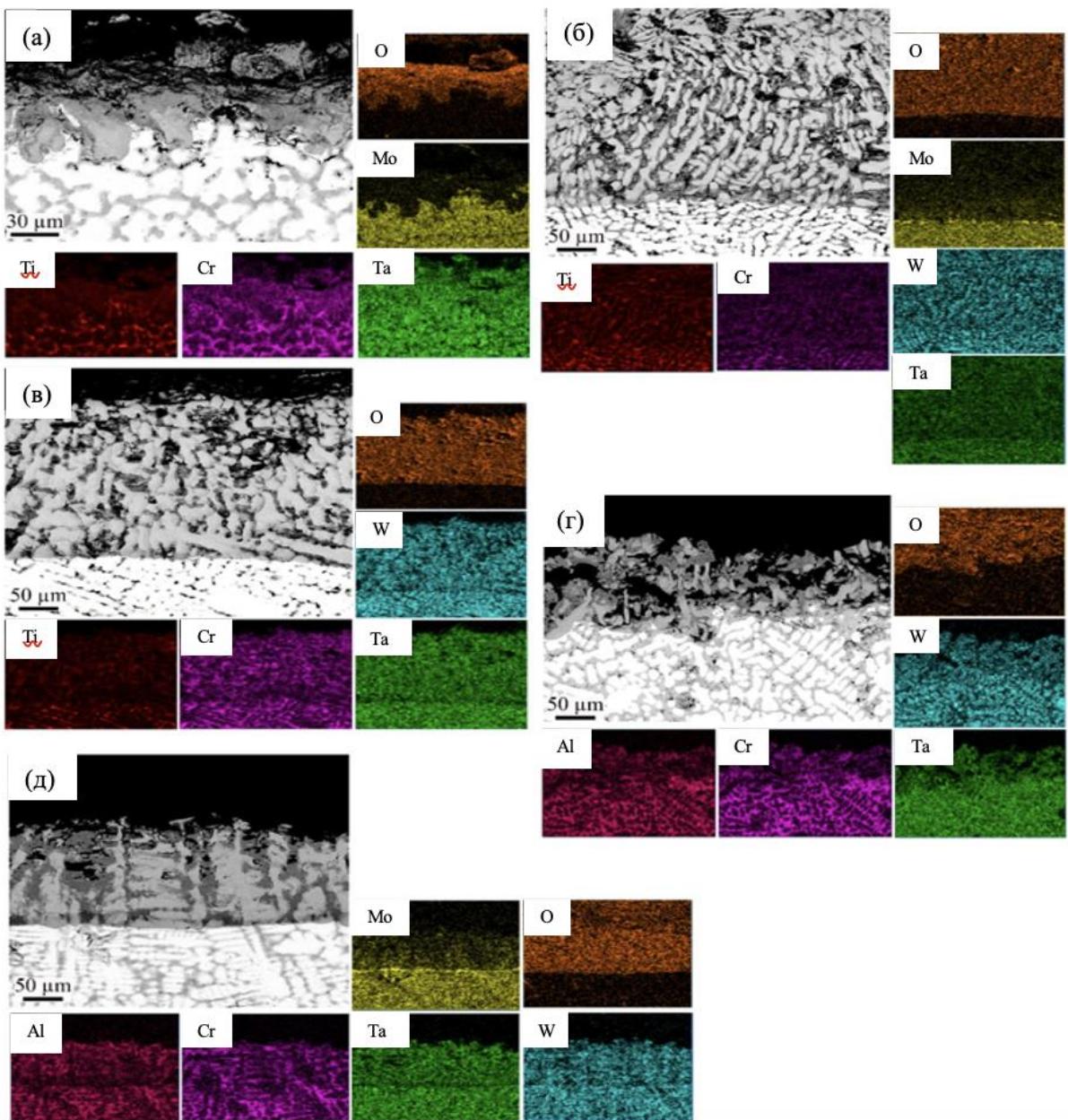


Рисунок 10 – Микроструктура образцов на поперечных шлифах (BSE-SEM) и карты элементов (EDS) для ВЭС/СЭС после высокотемпературного окисления: (а) MoTaTiCr, (б) WMoTaTiCr, (в) WTaTiCr, (г) WTaAlCr

В ходе анализа данных, представленных на рисунках 9-10 (XRD, BSE-SEM, EDS) было установлено, что на поверхности СЭС MoTaTiCr образовался относительно тонкий и плотный оксидный слой, состоящий в основном из оксида рутилового типа – CrTaO_4 . Добавление W сильно изменило состав оксидного слоя: образовалось значительное количество оксидных фаз, содержащих вольфрам, что привело к снижению стойкости к окислению. В тех сплавах, где в составе присутствовал Al, был обнаружен богатый слой окалины AlTaO_4 рутилового типа, с небольшим количеством других продуктов окисления.

В таблице 2 приведены результаты изучения прироста массы (данные взяты из рисунка 8) и расчета константы скорости k для тугоплавких сплавов.

Таблица 2 – Прирост массы после окисления, расчеты энергии активации и константы скорости процессов окисления

Сплав	t, °C	Прирост массы, мг/см ²			Константа скорости k , г ² /см ⁴ с
		1 ч	5 ч	10 ч	
MoTaTiCr	1000	~0,05	~0,1	2,1	$1,2 \cdot 10^{-10}$
WMoTaTiCr	1000	~0,1	~6,0	14,49	$5,8 \cdot 10^{-9}$
WTaTiCr	1000	~0,09	~4,0	9,3	$2,4 \cdot 10^{-9}$
WTaAlCr	1000	~0,12	~8,5	17,55	$8,6 \cdot 10^{-9}$
WMoTaAlCr	1000	~1,9	~2,8	7,2	$1,4 \cdot 10^{-9}$

В таблице 3 для сравнения с полученными нами результатами (табл.1 и табл.2) приведены данные о стойкости к окислению традиционных прецизионных жаростойких сплавов, таких как фехрали X23Ю5 и X15Ю5. При сравнении этих результатов с $Al_{0,45}CoCrFeNiSi_{0,45}$ (сплава, показавшего наилучшие результаты в сравнении с остальными изученными нами ВЭС) было отмечено, что при 700 °C прирост массы был на уровне ВЭС с Si, однако при более высоких температурах (900 и 1000 °C) ВЭС с Si демонстрирует существенно большую стойкость к окислению, чем оба фехраля.

Таблица 3 – Прирост массы оксидных пленок на поверхности фехралей и энергии активации процессов окисления*

Сплав	t, °C	Прирост массы, мг/см ²			Энергия активации, кДж/моль
		1 ч	5 ч	10 ч	
X23Ю5	700	-	~0,15	~0,20	171
	900	-	~0,60	~0,71	
	1000	-	~1,05	~1,30	
X15Ю5	700	-	~0,14	~0,19	177
	900	-	~0,55	~0,69	
	1000	-	~0,96	~1,28	

*По данным работы “Каталитически активные пленки на поверхности фехраля / Ю.Н. Нагурянская, Е.А. Власов. // Вопросы материаловедения. – 2015. – №4 (84). – С. 51-57”.

По результатам исследования окисления всех изученных ВЭС/СЭС удалось выяснить целесообразность введения того или иного элемента в систему ВЭС, установить тип оксидных фаз на поверхности образцов, рассчитать константы скорости и, где это возможно, энергии активации.

Четвертая глава посвящена термодинамическому моделированию фазовых равновесий, реализующихся в процессе окисления ВЭС. В

частности, для изучаемых ВЭС $Al_{0,25}CoCrFeNiCu$, $Al_{0,5}CoCrFeNi_{1,6}Ti_{0,7}$ и $Al_{0,25}CoCrFeNiV$, $Al_{0,25}CoCrFeNiMn$ и $Al_{0,45}CoCrFeNiSi_{0,45}$ построены фазовые диаграммы, приведенные на рисунках 10-13. На диаграммах функция $lg p(O_2)$ - логарифм парциального давления кислорода в системе. Данная функция показывает, как с изменением давления кислорода в системе будет изменяться фазовый состав продуктов окисления ВЭС. Выполненный анализ картины фазовых равновесий в изученных системах, согласно термодинамическому моделированию, сопоставлен с экспериментальными результатами исследований образцов, описанными в третьей главе. Продемонстрированы возможности термодинамической оценки состава и последовательности образующихся продуктов окисления исследуемых сплавов. В большинстве случаев наблюдается качественное соответствие прогнозируемых и экспериментально обнаруженных продуктов окисления.

Также в данной главе (раздел 4.2) продемонстрированы возможности расчёта диаграмм, связывающих количественный состав металлического расплава ВЭС, с качественным составом сопряжённых с расплавом неметаллических фаз. В процессе расчёта использован программный комплекс FactSage 8.0 (модуль Phase Diagram, тип диаграммы – поверхность ликвидуса).

Результаты моделирования поверхности ликвидуса для разных систем представлены на рисунках 14-19.

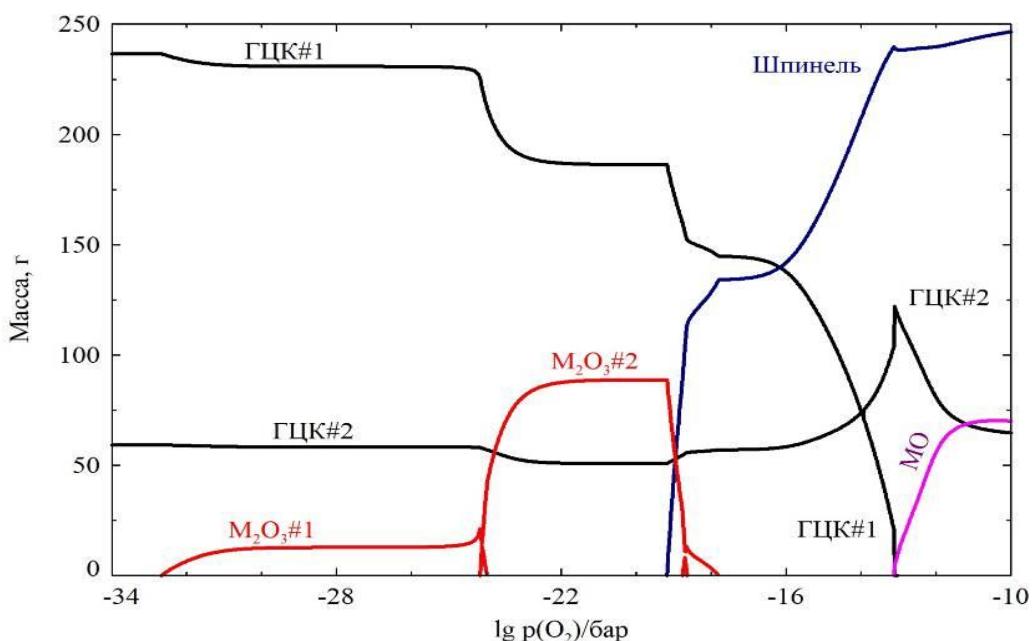


Рисунок 10 – Диаграмма, полученная при моделировании процесса твердофазного окисления ВЭС системы $Al_{0,25}CoCrFeNiCu$ при температуре 900 °C. Расчёт выполнен для состава: 0,25 моль Al, по 1 моль Co, Fe, Cr, Ni, Cu и 3 моля O_2

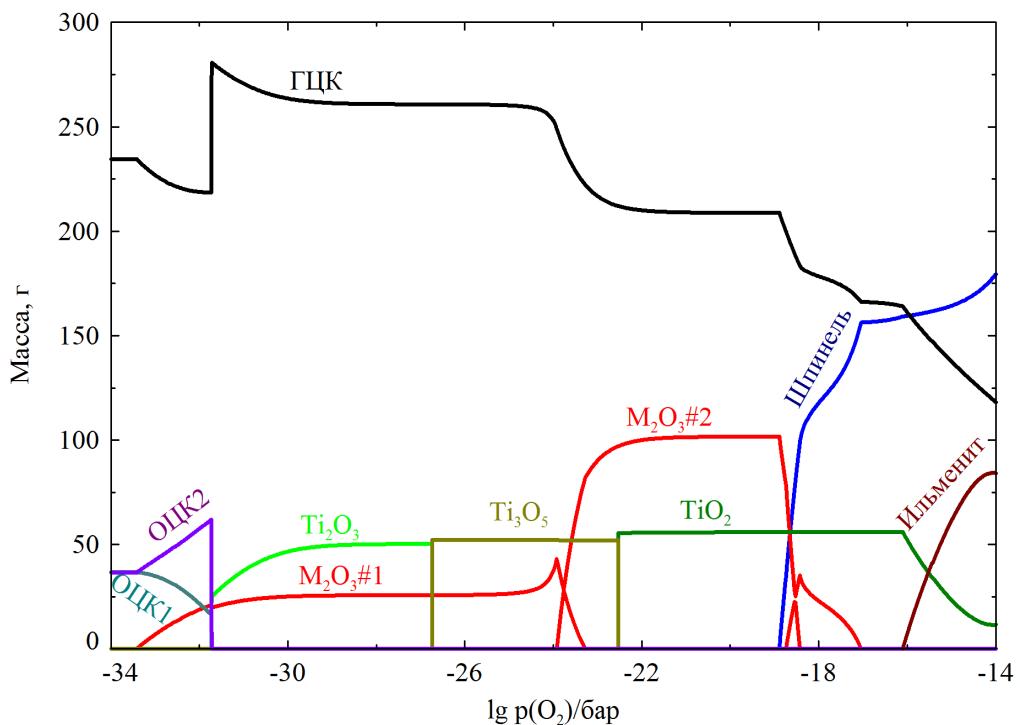


Рисунок 11 – Диаграмма, полученная при моделировании процесса твердофазного окисления ВЭС системы $Al_{0,5}CoCrFeNi_{1,6}Ti_{0,7}$ при температуре 900 °C. Расчёт выполнен для состава: 0,5 моль Al, по 1 моль Co, Cr, Fe, а также 1,6 моль Ni, 0,7 моль Ti и 3 моля O_2

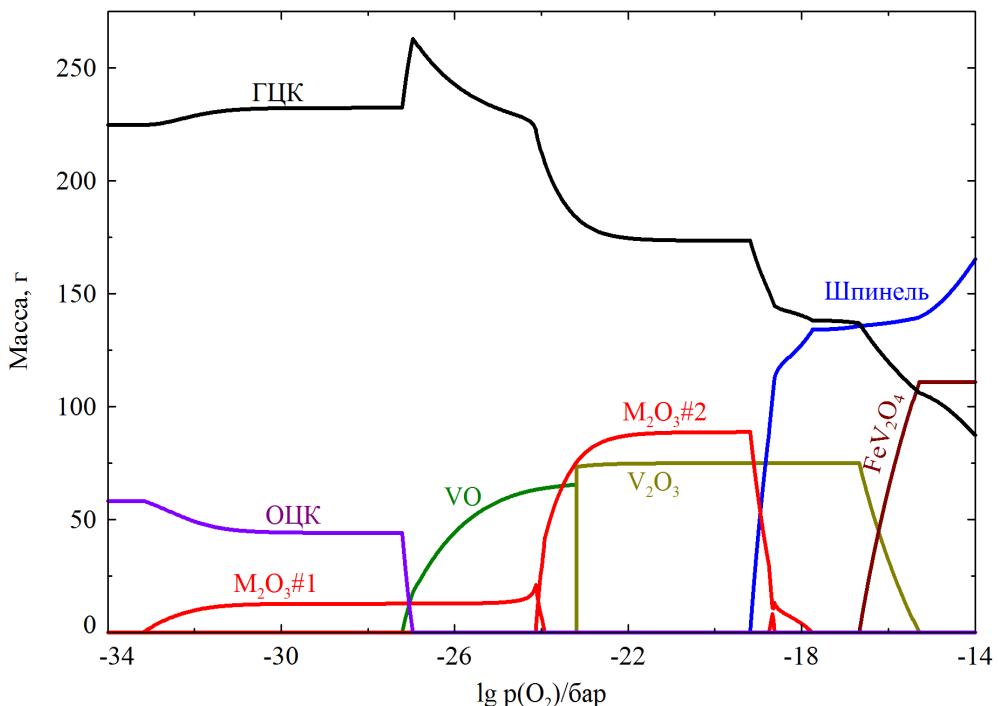


Рисунок 12 – Диаграмма, полученная при моделировании процесса твердофазного окисления ВЭС системы $Al_{0,25}CoCrFeNiV$ при температуре 900 °C. Расчёт выполнен для состава: 0,25 моль Al, по 1 моль Co, Cr, Fe, Ni, V и 3 моля O_2

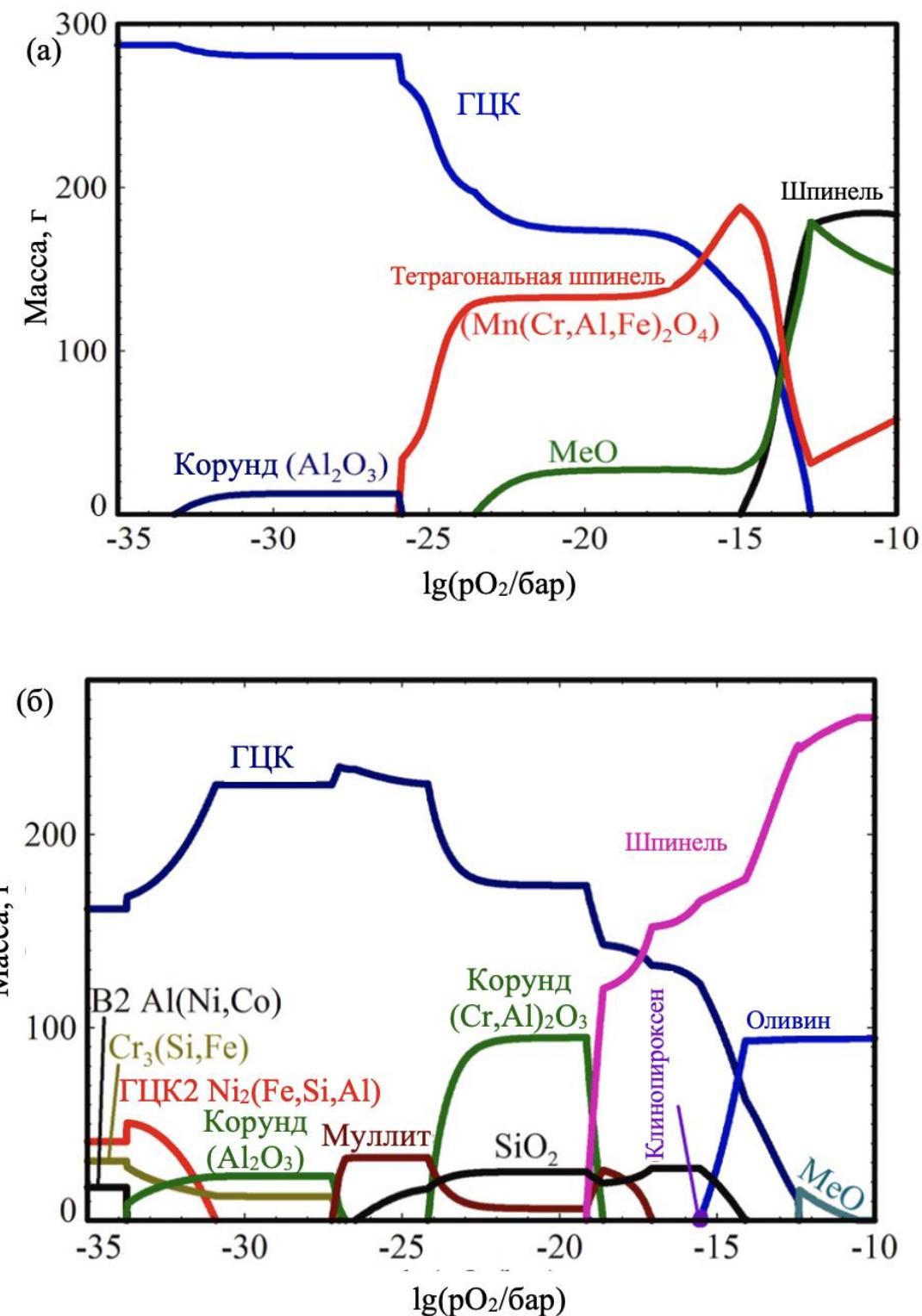


Рисунок 13 – Диаграммы, полученные при моделировании процесса твердофазного окисления ВЭС систем $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNiMn}$ (а) и $\text{Al}_{0.45}\text{CoCrFeNiSi}_{0.45}$ (б) при 900 °С. Расчёт выполнен для состава: для ВЭС $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNiMn}$ – 0,25 моль Al, по 1 моль Co, Fe, Ni, Cr, Mn и 4 моля O_2 ; для ВЭС $\text{Al}_{0.45}\text{CoCrFeNiSi}_{0.45}$ – 0,45 моль Al, 0,45 моль Si, по 1 моль Co, Fe, Ni, Cr и 4 моля O_2

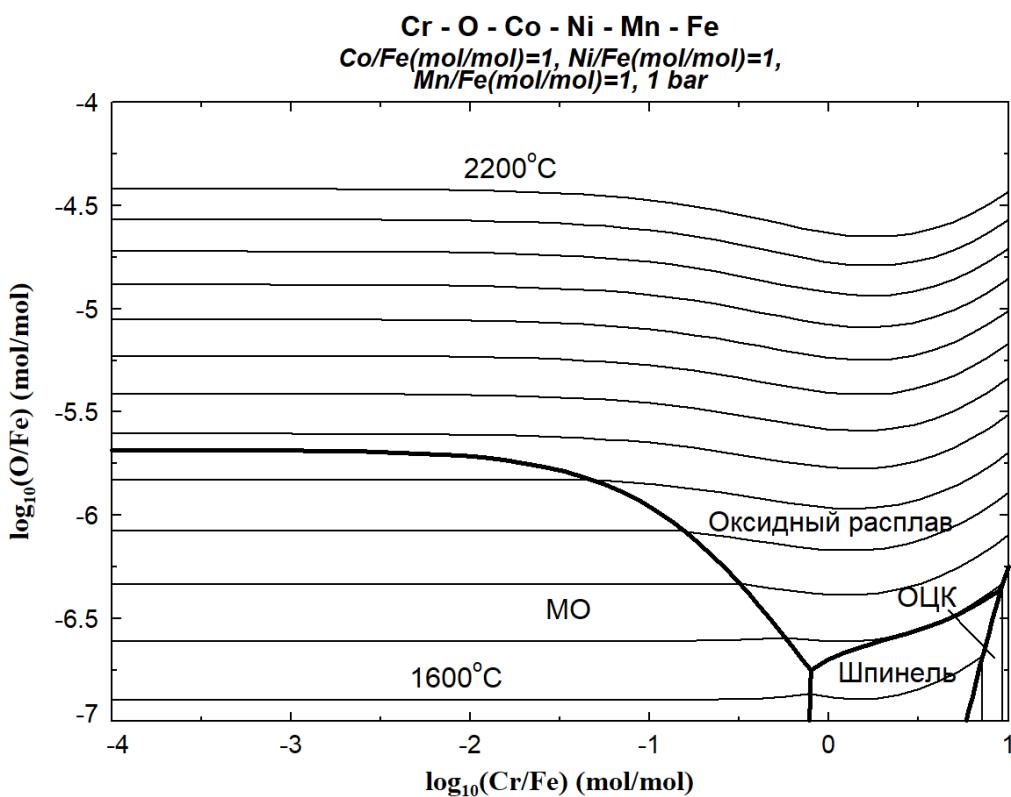


Рисунок 14 – Поверхность ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Mn)-Cr-O
(интервал между изотермами 50°C)

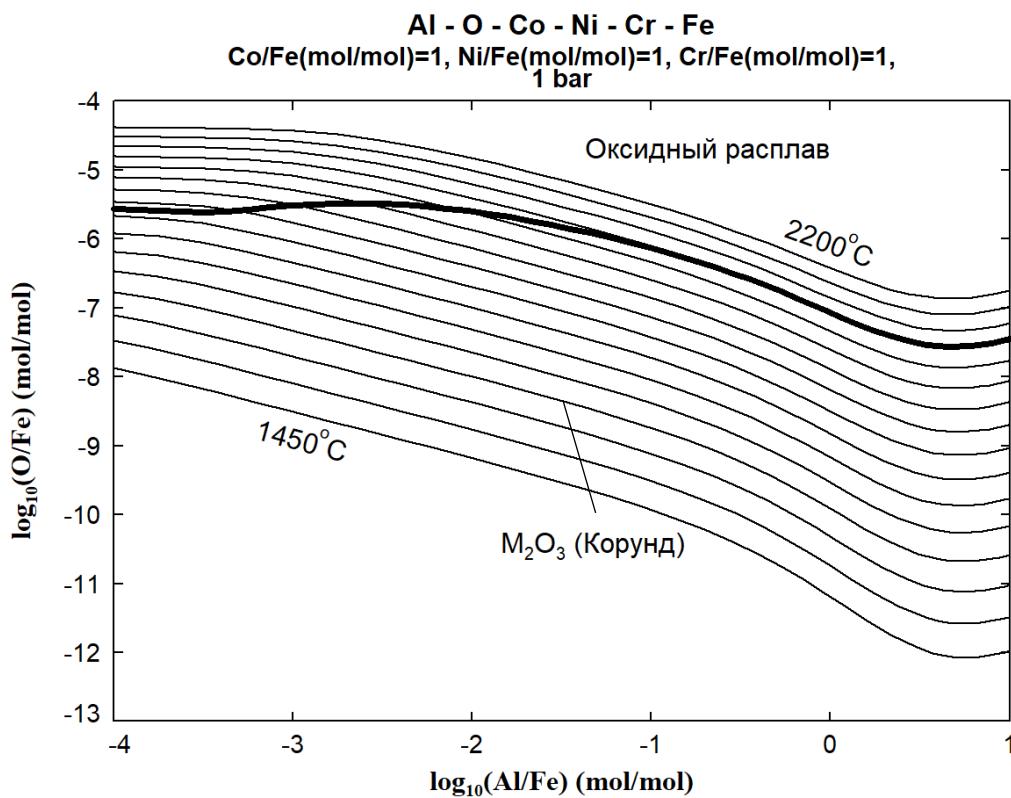


Рисунок 15 – Поверхность ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Cr)-Al-O
(интервал между изотермами 50°C)

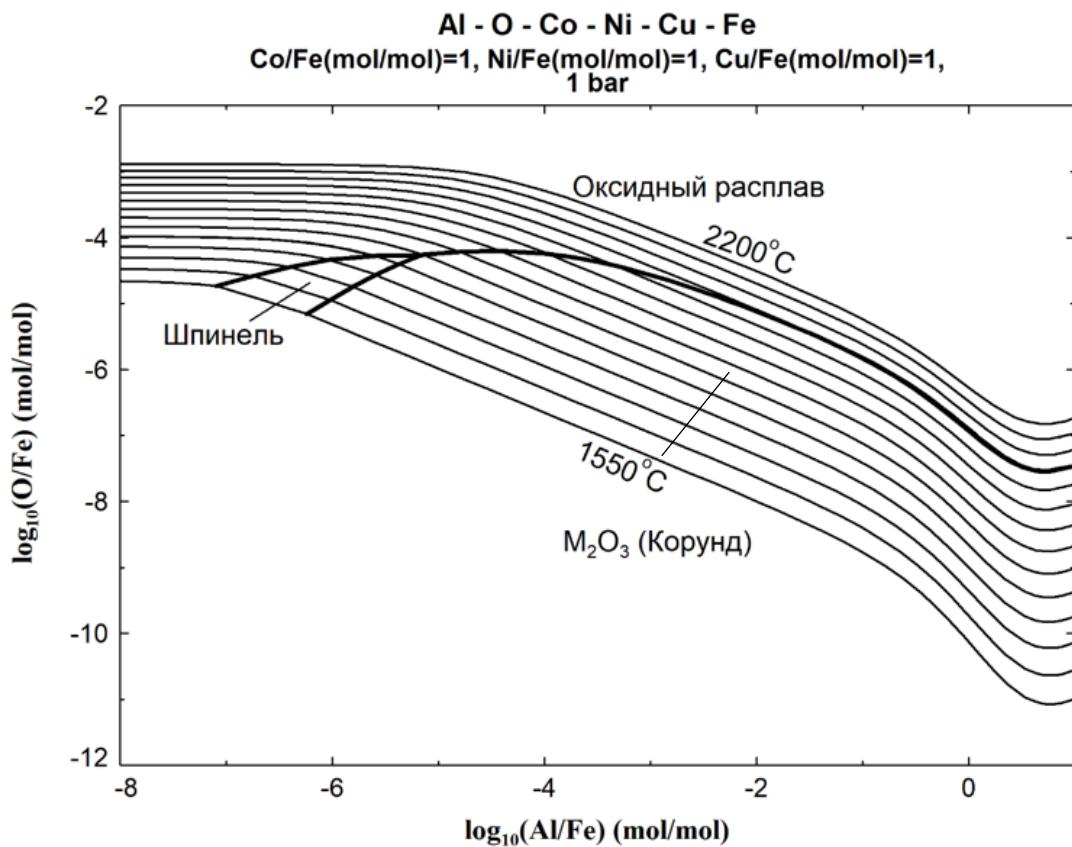


Рисунок 16 – Поверхность ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Cu)-Al-O
(интервал между изотермами 50°C)

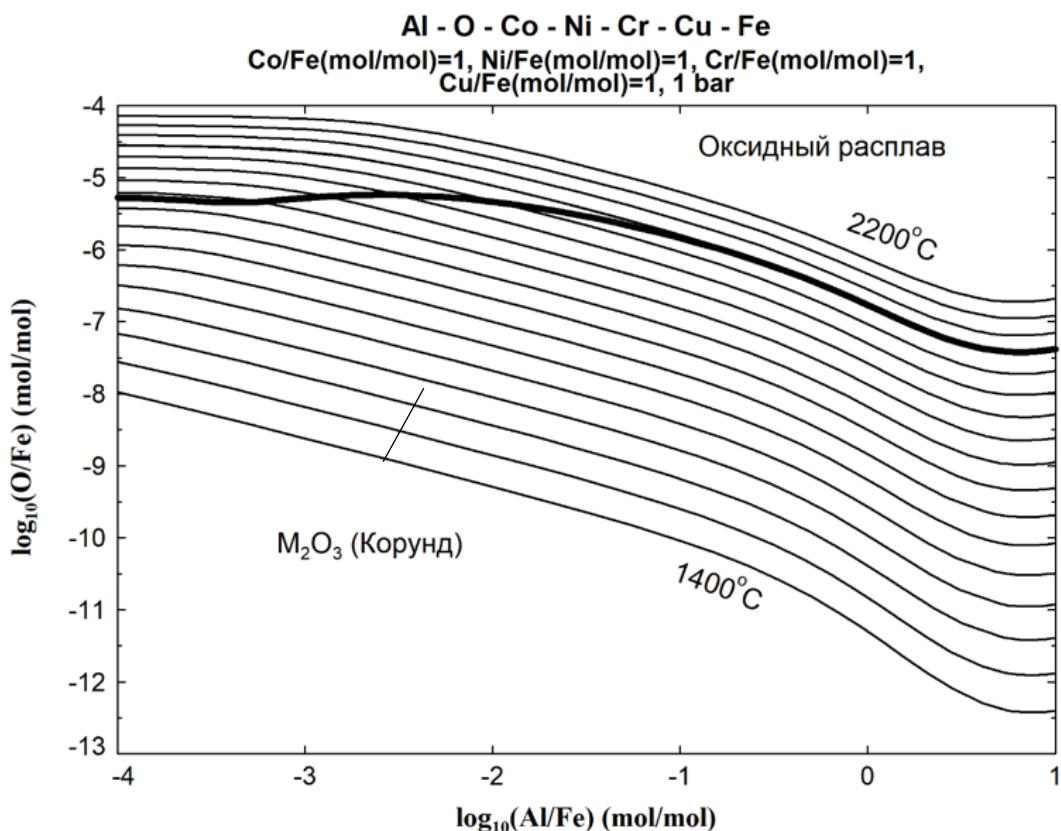


Рисунок 17 – Поверхность ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Cr-Cu)-Al-O
(интервал между изотермами 50°C)

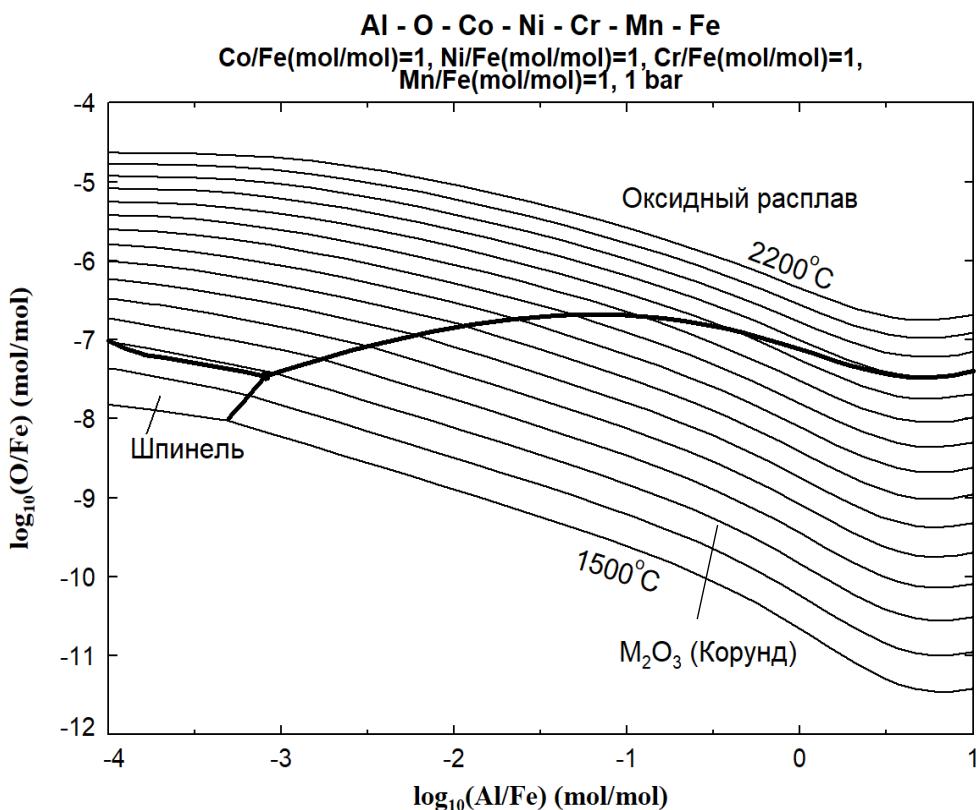


Рисунок 18 – Поверхность ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Cr-Mn)-Al-O
(интервал между изотермами 50°C)

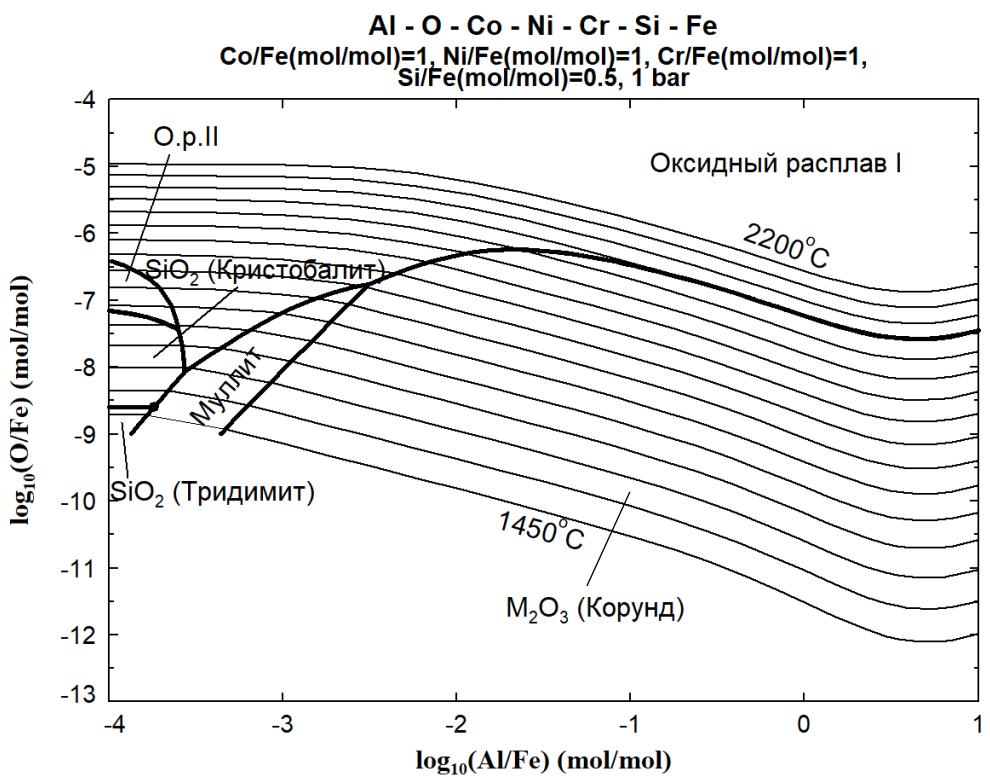


Рисунок 19 – Поверхность ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Cr-0,5Si)-Al-O
(интервал между изотермами 50°C)

Такие диаграммы позволили визуализировать то, как изменение содержания элемента будет сказываться на составе продуктов окисления металлического расплава. На рассчитанных диаграммах можно видеть, при каком соотношении компонентов металлического расплава в равновесии с ним находятся та или иная оксидная фаза. На границах областей существования двух оксидных фаз (контрастные линии) определены составы металла, который одновременно находится в равновесии с двумя сопряжёнными фазами. В точках нонвариантного равновесия, где встречаются три такие линии, в равновесии с металлом находятся по три сопряжённые фазы.

В разделе 4.3 даны пояснения о том, как соотносятся между собой экспериментальные результаты и термодинамическое моделирование. Показано, что проведение экспериментов в рамках диссертации выполнялось не для подтверждения результатов теоретического моделирования, а моделирование в свою очередь не опиралось непосредственно на полученные экспериментальные результаты (хотя и корректировалось в некоторой степени под влиянием полученной экспериментальной информации). Полученные в ходе работы результаты экспериментального изучения окисления образцов ВЭС, результаты термодинамического моделирования окисления твёрдого металла различных составов и термодинамического окисления высокоэнтропийных металлических расплавов взаимно дополняют друг друга. Анализ массива полученной информации в совокупности способствует более глубокому пониманию механизмов и направлений процессов, происходящих при окислении ВЭС.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обобщена и систематизирована информация о физико-химических параметрах реакций взаимодействия ВЭС с кислородом с образованием сопряжённых фаз. Полученный объём данных использован для оценки кинетических параметров процессов окисления ВЭС (констант скорости и энергий активации реакций окисления), что позволило выполнить количественное сопоставление стойкости исследованных сплавов к высокотемпературной коррозии. Также проанализирована информация об оксидных фазах, образующихся при окислении ВЭС различного состава. Эта информация сопоставлена с данными о термодинамических характеристиках процесса окисления ВЭС.

2. Выбраны методы и оборудование для изучения процесса высокотемпературного окисления твёрдых образцов ВЭС. Для термодинамического описания результатов процессов окисления образцов ВЭС предложено использовать алгоритмы CALPHAD. Для термодинамического моделирования фазовых равновесий в системах «высокоэнтропийные сплавы / продукты их окисления» предложено использовать возможности программного комплекса FactSage.

3. Выполнено экспериментальное исследование окисления твёрдых образцов одиннадцати ВЭС/СЭС (Al-Co-Cr-Fe-Ni с добавками V, Ti, Cu, Si и Mn, а также MoTaTiCr, WTaTiCr, WMoTaTiCr, WTaAlCr, WMoTaAlCr и WMoVTiCr), результаты которого позволили оценить кинетические параметры их окисления, а также получить информацию о последовательности образования оксидных фаз, сопряжённых с изученными ВЭС. Сделаны выводы о виде уравнений, с помощью которых могут быть описаны процессы окисления изученных сплавов. Полученные данные позволили рассчитать константы скорости для изученных процессов при различных температурах, а также для систем Al-Co-Cr-Fe-Ni-Si и Al-Co-Cr-Fe-Ni-Mn – энергии активации процесса окисления.

4. Были выбраны методики и инструменты для расчета ключевых термодинамических параметров, которые определяют процессы взаимодействия между «металлическими растворами и сопутствующими оксидными фазами» в ВЭС. Термодинамические исследования привели к созданию нового набора фазовых диаграмм. Эти диаграммы коррелируют изменения в составе как твердых, так и жидкых металлических растворов, относящихся к категории высокоэнтропийных, с изменениями в составе равновесных сложных фаз. С помощью этих диаграмм было установлено, что в ВЭС, содержащих алюминий, на начальном этапе равновесной фазой в сочетании с металлом будет оксид алюминия, имеющий структуру корунда.

Показано, как комплексный подход, сочетающий экспериментальные исследования и термодинамическое моделирование, позволяет проанализировать механизм окисления ВЭС.

Список опубликованных работ по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, индексируемых в базах данных *Scopus* и/или *Web of Science*:

1. High-Temperature Oxidation of High-Entropic Alloys: A Review / S.N. **Veselkov**, O.V. Samoilova, N.A. Shaburova, E.A. Trofimov // Materials. – 2021. – V. 14, №10. – 2595. (26 c. / 12 c.) [**Web of Science, Scopus Q2**]
2. High temperature oxidation resistance of $Al_{0.25}CoCrFeNiMn$ and $Al_{0.45}CoCrFeNiSi_{0.45}$ high entropy alloys / A. Ostovari Moghaddam, N.A. Shaburova, S.N. **Veselkov** et al. // Vacuum. – 2021. – V. 192. – 110412. (10 c. / 3 c.) [**Web of Science, Scopus Q1**]
3. High-Temperature Oxidation Behavior of $Al_xCoCrFeNiM$ ($M = Cu, Ti, V$) High-Entropy Alloys / N.A. Shaburova, A. Ostovari Moghaddam, S.N. **Veselkov** et al. // Physical Mesomechanics. – 2021. – V. 24, №6. – P. 653-662. (10 c. / 3 c.) [**Web of Science, Scopus Q2**]
4. High temperature oxidation resistance of W-containing high entropy alloys / A. Ostovari Moghaddam, M.V. Sudarikov, S.N. **Veselkov** et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 897 – 16273. (10 c. / 3 c.) [**Web of Science, Scopus Q1**]

Другие публикации:

5. **Veselkov, S.N.** An insight into oxidation resistance of high-entropy alloys / **S.N. Veselkov**, A. Ostovari Moghaddam, E.A. Trofimov. – Book: Advanced high entropy materials: Abstracts of the Abstracts of the V International Conference and School. – St. Petersburg, 2023. – P.159-160. (1 c. / 0,3 c.)
6. High-temperature oxidation behavior of $Al_xCoCrFeNiM$ ($M = Cu, Ti, V, Si, Mn$) high-entropy alloys / E.A. Trofimov. A. Ostovari Moghaddam, **S.N. Veselkov** et al. – Book of Abstracts of the International Conference MELTS (Ekaterinburg, Russia, September 12-18, 2021) / Ural State Pedagogical University. – Ekaterinburg, 2021 – 127 p. (1 c. / 0,2 c.)
7. High temperature oxidation resistance of refractory high entropy alloys / A. Ostovari Moghaddam, **S.N. Veselkov**, N.A. Shaburova et al. // Synthesis, structure, and properties of high-entropy materials: Abstracts of the III International Conference and School of Young Scientists Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, Russia, October 11-15, 2021) / ed. G.A. Salishchev, M.S. Tikhonova, E.A. Povolyaeva. – Belgorod: LLC"Epicenter", 2021 – 100 p. (1 c. / 0,3 c.)
8. **Veselkov S.N.** Thermodynamic analysis of high-entropy alloys melts oxidation / **S.N. Veselkov**, E.A. Trofimov, O.V. Zaitseva. – XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: Book of abstracts (Ivanovo, Russia, July 01-05, 2024) / RCCT. – Ivanovo, 2024 – 376 p. (1 c. / 0,5 c.)

Подписано в печать 09.04.2025

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ 310.

АО «НИИ НПО «ЛУЧ». 142103, Московская область,

г. Подольск, ул. Железнодорожная, д. 24, pro@sialuch.ru