

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Веселкова Сергея Николаевича «Физико-химические особенности окисления высокоэнтропийных сплавов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), состоящие из пяти и более элементов в эквимоллярных или близких к эквимоллярным концентрациям отличаются высокой твердостью, износостойкостью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью и пластичностью, что делает эти материалы привлекательными и перспективными к применению в самых разных отраслях промышленности.

Практический интерес представляет изучение стойкости ВЭС к высокотемпературной коррозии, что обусловлено возможностью применения данных материалов для изготовления ответственных изделий для аэрокосмической, ядерной, химической промышленности. Применение ВЭС в аддитивных технологиях нанесения антикоррозионных покрытий открывает возможности для использования материалов в ракетной и авиационной технике, однако и в этих отраслях техники важное значение имеет жаропрочность материала и стойкость к высокотемпературному окислению.

На кинетику газовой (высокотемпературной) коррозии оказывает значительное влияние структура материала, его химический состав и свойства образующейся оксидной пленки. В литературе имеются данные по экспериментальному изучению окисления сплавов на основе металлов подгруппы железа и других переходных металлов IV периода периодической системы, а также сплавов на основе тугоплавких переходных металлов IV–VI групп. Исследования фактически находятся на начальном этапе и не охватывают все основные подгруппы таких сплавов. Кроме того, имеются некоторые противоречия в вопросах стойкости к высокотемпературному окислению сплавов на основе тугоплавких элементов, влиянии металлов на структуру и свойства оксидной пленки.

В связи с этим, диссертационная работа Веселкова Сергея Николаевича, посвященная определению термодинамических и кинетических характеристик гетерогенных химических реакций окисления ВЭС, анализу механиз-

ма образования сопряженных оксидных фаз является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.

Диссертационная работа Веселкова С.Н. изложена на 145 страницах машинописного текста, включая 64 рисунка и 12 таблиц. Она состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 138 наименований.

Во введении традиционно обоснована актуальность, сформулированы цель, научная новизна и практическая ценность работы.

Первая глава – литературный обзор, в котором нашли отражение данные об особенностях состава, строения и свойств ВЭС. Детально представлены механизмы окисления сплавов Al-Co-Cr-Fe-Ni, Mn-Co-Cr-Fe-Ni, а также высокоэнтропийных сплавов на основе тугоплавких металлов. Приведены данные о кинетике окисления сплавов, результаты физико-химических исследований эволюции поверхностного слоя сплавов при окислении. Существенное внимание акцентируется на химическом составе продуктов окисления высокоэнтропийных сплавов различного химического состава при температурах от 600 до 1000°C. Приведена характеристика влияния отдельных химических элементов на стойкость сплавов к окислению.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования. Описаны условия получения исследуемых систем. Подробно изложены методики физико-химических исследований, оборудование и методики, применявшиеся для изучения окисления сплавов. Описано программное обеспечение и методы проведения термодинамического моделирования исследуемых систем.

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 эквимольных высокоэнтропийных/среднеэнтропийных (ВЭС/СЭС). Обоснован выбор исследуемых систем. Приведены результаты исследования фазового состава и микроструктуры исследуемых сплавов. Приведены карты распределения химиче-

ских элементов, проанализированы дендритные и междендритные области в микроструктуре сплавов. Показано влияние химических элементов на фазовый состав и структуру исследуемых сплавов. Описаны кинетические кривые сплавов, приведены константы скорости, энергии активации и сделаны выводы о стойкости различных сплавов к высокотемпературному окислению. Большое внимание автор уделяет физико-химическому исследованию продуктов окисления – представлены результаты исследования морфологии, поперечные шлифы сплавов после окисления, карты распределения химических элементов и результаты рентгеноструктурного анализа. Показано влияние химических элементов на фазовый состав и структуру поверхностного слоя после окисления.

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

Систематизация полученных результатов нашла отражение в корректно сформулированных выводах.

Научную новизну диссертационной работы Веселкова С. Н. определяют следующие основные моменты:

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

- Получены новые экспериментальные данные о результатах взаимодействия ряда высокоэнтропийных и среднеэнтропийных сплавов, которые ранее не становились предметом такого исследования, с кислородом, позво-

лившие определить кинетические характеристики окисления (константы скорости для изученных процессов при различных температурах, а также для систем Al-Co-Cr-Fe-Ni-Si и AlCo-Cr-Fe-Ni-Mn – энергии активации процесса окисления), а также получить информацию о последовательности образования фаз, сопряжённых с изученными сплавами.

- 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.

Полученные автором результаты расширяют представления о кинетике окисления и образования сопряженных оксидных фаз высокоэнтропийных сплавов, относящихся к системам Al-Co-Cr-Fe-Ni-M (где M – V, Ti, Cu, Si и Mn), а также эквимольных сплавов MoTaTiCr, WTaTiCr, WMoTaTiCr, WTaAlCr, WMoTaAlCr и WMoVTiCr.

Практическая ценность диссертационной работы не вызывает сомнений. Она заключается в доказательстве высокого уровня сопротивления к высокотемпературному окислению полученных сплавов, что делает их перспективными для изготовления изделий, функционирующих при повышенной температуре. Кроме того, в работе практически показано, что используемые методы термодинамического моделирования позволяют прогнозировать поведение сплавов при высокотемпературном окислении, что может быть использовано при создании новых жаростойких сплавов.

В качестве замечаний и дискуссии хотелось бы отметить следующее.

1. Согласно результатам автора, наиболее высокой стойкостью к окислению среди сплавов Al-Co-Cr-Fe-Ni-M обладает сплав $Al_{0,25}CoCrFeNiCu$, кинетическая кривая этого сплава сильно отличается от кинетических кривых других сплавов, при этом серьезно отличаются морфология и структура оксидной пленки на этом сплаве. Однако в обсуждении результатов и в выводах автор уделяет мало внимания объяснению физикохимической природы влияния меди на свойства сплава.

2. В работе приводятся кинетические кривые окисления ВЭС при различных температурах. К сожалению, автор не комментирует появление характерных участков на кривых и не сравнивает кривые между собой.

3. Какие выводы можно сделать из полученных значений энергии активации окисления?

4. К сожалению, в работе не представлены результаты физико-химических исследований пленки продуктов окисления при времени экспозиции менее 10 часов. На сколько обоснован выбор 10 часов экспозиции и возможно ли в таком случае говорить о последовательности образования фаз?

5. Оказывает ли влияние соотношение площади дендритных и междендритных областей в микроструктуре сплава на его стойкость к высокотемпературному окислению?

6. В выводе №4 говорится, что «... выбраны методики и инструменты для расчета ключевых термодинамических параметров», однако об этом уже упоминалось в выводе №2.

Следует отметить, что указанные замечания носят дискуссионный характер, не снижают ценности и значимости диссертации.

В рассматриваемой диссертации поставлен и решен комплекс важных для практики задач. Научная новизна и практическая значимость работы несомненны. Автором получены обширные экспериментальные данные, проведено их обсуждение. Данные согласованы с результатами других исследователей, используемые в работе подходы и методы обоснованы. Все перечисленное подтверждает, как научную новизну работы, так и ее практическую ценность.

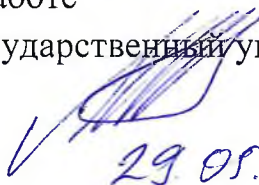
Диссертация является научно-квалификационной работой, выполненные Веселковым С.Н. исследования расширяют представления о кинетике окисления высокоэнтропийных сплавов и последовательности образования сопряженных фаз.

Диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-11, 13 и 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции).

Считаю, что автор диссертационной работы Веселков Сергей Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Официальный оппонент,
кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), доцент, проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Александр Игоревич Бирюков


29.05.2025

454001, г. Челябинск,
ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
ул. Братьев Кашириных, 129.
Тел.: +7(351) 799-71-04 или +79127990746
e-mail: biryukov@csu.ru


Подпись 
уполномоченный 
ведущий специалист