

ОТЗЫВ

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

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), которые содержат в своем составе пять и более элементов в эквимольных или близких к ним концентрациях характеризуются повышенными твердостью, пластичностью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, жаропрочностью и жаростойкостью. Это позволяет рассматривать такие сплавы в качестве перспективных для применения в различных отраслях промышленности для изготовления деталей, работающих в экстремальных условиях.

С точки зрения практики большой интерес представляет исследование коррозионной стойкости высокоэнтропийных сплавов при высоких температурах, что определяется перспективой применения таких сплавов для изготовления изделий ответственного назначения в авиационной, аэрокосмической, атомной и химической промышленности. Кроме того, высокоэнтропийные сплавы можно рассматривать в качестве материала для нанесения антикоррозионных покрытий на детали авиационных и ракетных двигателей, что обуславливает требования к жаропрочности и стойкости таких сплавов к высокотемпературному окислению.

На кинетику высокотемпературного окисления немаловажное влияние оказывает химический состав и структура сплава, а также состав, свойства и сплошность образующейся оксидной пленки. В настоящее время в литературных источниках имеются данные по экспериментальному исследованию процесса 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. Однако фактически такие исследования находятся на начальном этапе и охватывают не все основные системы указанных сплавов. Помимо этого, имеются противоречивые сведения по вопросам стойкости к высокотемпературному окислению сплавов на основе тугоплавких металлов и

влиянию различных элементов на состав, структуру и свойства формирующейся на поверхности сплава оксидной пленки.

В связи с вышесказанным, представленная диссертационная работа Веселкова Сергея Николаевича, посвященная изучению термодинамических и кинетических характеристик гетерогенных химических реакций окисления высокоэнтропийных сплавов, а также определению последовательности образования оксидных фаз на поверхности ВЭС, является актуальной.

На отзыв представлена диссертационная работа, которая изложена на 145 страницах, включает 64 рисунка и 12 таблиц, состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка из 138 наименований, а также автореферат объемом 1 усл. печ. лист, изданный на правах рукописи. Автореферат отражает содержание диссертации. Результаты работы достаточно полно представлены в 8 публикациях, включая 4 публикации в изданиях, входящих в наукометрические базы Web of Science и Scopus, а также апробированы на 7 научных конференциях различного уровня.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, приводится научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также перечень конференций, на которых прошла апробацию диссертационная работа.

В первой главе приводится обзор литературных данных о химическом составе, кристаллическом строении и свойствах высокоэнтропийных сплавов. Достаточно подробно рассматриваются механизмы окисления сплавов систем Al-Co-Cr-Fe-Ni и Mn-Co-Cr-Fe-Ni, а также сплавов на основе тугоплавких металлов. Приводятся сведения о кинетике окисления рассматриваемых сплавов, а также результаты исследования изменений структуры и состава поверхностного слоя сплавов при высокотемпературном окислении. Значительное внимание уделяется химическому составу продуктов окисления высокоэнтропийных сплавов разного элементного состава при температурах 600...1000°C. Приводятся сведения о влиянии различных химических элементов на стойкость высокоэнтропийных сплавов к высокотемпературному окислению.

Во второй главе приводятся сведения об объектах и методах исследования. Описывается технология выплавки образцов исследуемых

сплавов. Приведены оборудование, используемое при выполнении работы, методики физико-химических исследований, а также методики изучения процесса высокотемпературного окисления сплавов. Описаны методы термодинамического моделирования исследуемых систем и программное обеспечение, применяемое для этого.

В третьей главе представлены результаты экспериментального изучения процесса окисления образцов высокоэнтропийных сплавов системы Al-Co-Cr-Fe-Ni с дополнительными добавками V, Ti, Cu, Si и Mn, а также тугоплавких эквимольных высокоэнтропийных и среднеэнтропийных сплавов в твердом состоянии. Автор обосновывает выбор систем сплавов для исследования. Приводятся результаты изучения фазового состава и микроструктуры рассматриваемых сплавов. Представлены карты распределения химических элементов в структурных составляющих сплавов, проанализирован химический состав дендритов и междендритных пространств в микроструктуре сплавов. Проанализировано влияние добавок различных химических элементов на фазовый состав и микроструктуру изученных сплавов. Построены кинетические кривые высокотемпературного окисления исследуемых сплавов, определены константы скорости окисления и энергии активации, сделаны выводы о стойкости различных сплавов к высокотемпературному окислению. Значительное внимание автором уделено исследованию продуктов высокотемпературного окисления сплавов. Приводятся результаты исследования морфологии поверхности слоев оксидов, микроструктуры поперечных шлифов сплавов после окисления, результаты рентгеноструктурного анализа и карты распределения химических элементов в сплаве и оксидном слое после высокотемпературного окисления. Установлено влияние добавки различных химических элементов в сплавы на фазовый состав и структуру поверхностного слоя после высокотемпературного окисления.

В четвертой главе приводятся результаты термодинамического моделирования фазовых равновесий, которые реализуются в процессе окисления высокоэнтропийных сплавов. Результаты термодинамического моделирования сопоставлены с результатами экспериментального исследования образцов сплавов. Показана возможность адекватной термодинамической оценки состава и последовательности образования

продуктов окисления изученных сплавов. Установлено, что в большинстве случаев наблюдается соответствие прогнозируемых и экспериментально обнаруженных продуктов окисления исследуемых сплавов.

Обобщение полученных результатов диссертационного исследования нашло отражение в корректно сформулированных выводах по работе.

Сформулированные в работе научные положения, выводы и рекомендации обоснованы и полностью соответствуют названию, цели и задачам диссертационного исследования. Их достоверность не вызывает сомнений и подтверждается корректной постановкой задач исследования, большим объемом экспериментальных данных, полученных с использованием современного научного оборудования и аттестованных методик исследования. Полученные в диссертации результаты обладают высокой воспроизводимостью, представленные теоретические данные согласуются с практическими результатами.

Автором диссертации получен ряд положений, обладающих новизной. Впервые выполнен анализ, обобщение и систематизация имеющихся в литературе данных о физико-химических параметрах реакций взаимодействия высокоэнтропийных сплавов с кислородом с образованием сопряжённых оксидных фаз. Получены новые экспериментальные данные о процессе взаимодействия ряда высокоэнтропийных и среднеэнтропийных сплавов с кислородом при высоких температурах, позволившие определить кинетические параметры окисления, а также получить информацию о последовательности образования оксидных фаз. Впервые путем термодинамического моделирования построены фазовые диаграммы, связывающие изменения в составе твердых высокоэнтропийных металлических растворов и расплавов с качественными изменениями в составе равновесных фаз сложного состава.

Полученные диссертантом результаты исследования расширяют представления о кинетике высокотемпературного окисления и образования сопряженных оксидных фаз на высокоэнтропийных сплавах систем 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 значимость представленной диссертации не вызывает сомнений и заключается в доказательстве высокой стойкости некоторых

высокоэнтропийных и среднеэнтропийных сплавов к высокотемпературному окислению, что позволяет использовать их в качестве перспективных материалов для изготовления деталей, работающих при повышенных температурах в окислительной атмосфере. Кроме того, в работе показано, что методы термодинамического моделирования позволяют прогнозировать поведение сплавов при высокотемпературном окислении, что может быть использовано при разработке перспективных жаростойких сплавов.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Неясно, из каких соображений назначен температурный режим индукционной плавки и охлаждения образцов высокоэнтропийных сплавов? Как по мнению автора может повлиять изменение температурного режима на процесс высокотемпературного окисления рассматриваемых сплавов?

2. Чем руководствовался автор при выборе для термодинамического моделирования программного комплекса FactSage? Можно ли использовать для моделирования другие программные продукты?

3. Для термодинамического моделирования использованы базы данных 2011-2014 гг. Насколько актуальны данные в этих базах и насколько корректно применять их при моделировании?

4. В заключении по диссертационной работе отсутствуют сведения о рекомендуемых составах высокоэнтропийных сплавов для разработки перспективных жаростойких материалов.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней»

Указанные замечания не снижают теоретическую и практическую значимость диссертационной работы Веселкова С.Н., выполненной на актуальную тему.

Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, направленной на решение задачи разработки состава перспективных жаростойких сплавов. Результаты диссертационного исследования расширяют представления о кинетике высокотемпературного окисления и образования сопряженных оксидных фаз на высокоэнтропийных сплавах.

Диссертационная работа и автореферат находятся в полном соответствии и по содержанию отвечают паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия. Опубликованные работы, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК, и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации.

В целом представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Веселков Сергей Николаевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор технических наук
(05.16.04 – Литейное производство),
доцент, заведующий кафедрой
литейного производства и
упрочняющих технологий



Сулицин
Андрей Владимирович

28.05.2025 г.

Я, Сулицин Андрей Владимирович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Веселкова Сергея Николаевича, и их дальнейшую обработку



ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.



УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
МОРОЗОВА В.А.



620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 28, Мт-136
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Тел. (343) 375-44-76. E-mail: a.v.sulitsin@urfu.ru