

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Федораева Ивана Игоревича

на тему «**Легированные рением, марганцем и хромом кобальт-ниобиевые
и кобальт-танталовые сплавы: получение, состав и свойства**»

по специальностям

1.4.1 – «Неорганическая химия» и 1.4.15 – «Химия твердого тела»

Актуальность работы Федораева И.И. определяется как выбором объектов исследования, так и необходимостью развития научных основ создания новых типов специальных сплавов с использованием современного аппарата химии твердого тела, неорганической и физической химии.

Целью диссертационной работы является изучение фазовых равновесий в трехкомпонентных системах Co-Nb-Re, Co-Re-Ta, Co-Mn-Nb и Co-Mn-Ta; оценка влияния добавок рения, марганца и хрома на механические свойства кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов и их устойчивость к окислению при высоких температурах. Полученные результаты могут быть использованы как непосредственно для выбора составов сплавов с заданными функциональными свойствами, так и представляют собой ценную информацию для последующего термодинамического моделирования таких систем и расчета фазовых и химических равновесий в широком интервале температур и составов.

Анализ содержания работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов (и их обсуждения), заключения, в котором сформулированы основные результаты и выводы, а также списка цитированной литературы. Диссертация изложена на 192 страницах, включает 45 таблиц и 86 рисунков. В списке литературы

231 ссылка на работы российских и зарубежных авторов; из них около 40% – ссылки на работы, вышедшие после 2000 года, что также можно рассматривать как косвенное свидетельство актуальности и востребованности тематики исследования.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, объекты исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации, личном вкладе автора.

Первая глава «Обзор литературы» обобщает данные о современных дисперсно-упрочненных кобальтовых сплавах. В ней представлены сведения о фазовых равновесиях в двух- и трехкомпонентных системах, включающих кобальт, ниобий, тантал, рений, хром и марганец. Для систем кобальта с ниобием и танталом приведена характеристика фаз Co_3Me и фаз Лавеса; рассмотрены некоторые аспекты высокотемпературного окисления кобальтовых сплавов в атмосфере воздуха. Обзор литературы хорошо структурирован, информация представлена лаконично, но содержательно, материал изложен в порядке возрастания размерности (и сложности) задач. Единственное пожелание, которое возникает при знакомстве с этим разделом диссертации, – завершить его некоторым общим подведением итогов, из которого бы вытекало задачи проведенного исследования.

Вторая глава «Экспериментальная часть» включает два раздела, в которых описаны методика синтеза и использованные автором методы исследования сплавов. Для характеристики образцов автор диссертации использовал набор различных методов анализа – сканирующую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, локальный рентгено-спектральный анализ, рентгенофазовый анализ, дифференциальный термический анализ, измерения твердости образцов по Виккерсу. Владение различ-

ными инструментальными методами анализа сплавов, несомненно, свидетельствует о высокой профессиональной квалификации диссертанта.

В *третьей главе* «Результаты и их обсуждение» представлены конкретные полученные результаты, проведен их анализ, сформулированы заключения и выводы.

С точки зрения *фундаментальной науки* и возможности последующего использования полученных результатов следует отметить

- исследование структур тройных фаз Лавеса; наличие такой информации очень важно для последующего полномасштабного моделирования этих систем с использованием аппарата квантовой химии и расчетных методов химической термодинамики (как для тестирования моделей, так и для их грамотного построения);
- построение изотермических сечений фазовых диаграмм, которые являются основой для научно-обоснованного поиска оптимальных составов перспективных жаропрочных и жаростойких сплавов и композиционных материалов на их основе.

Из практически значимых результатов, приведенных в 3-ей главе, следует отметить

- возможную схему распада γ_{Co} -твердого раствора в ходе дисперсионного твердения кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, легированных рением;
- вывод о том, твердость легированных кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов в большей степени зависит от содержания ниобия, тантала и рения, в то время как легирование хромом не оказывает существенного влияния на этот показатель. Легирование рением существенно повышает твердость сплавов, а добавки марганца оказывают противоположное воздействие;
- вывод о том, что для повышения устойчивости кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов к высокотемпературному окислению на

воздухе необходимо их совместное легирование рением и хромом, в то время как легирование только рением или рением и марганцем в отсутствие хрома, приводят к снижению устойчивости к окислению.

Научная и практическая значимость. Если обобщить результаты работы, проделанной диссертантом, то следует, в первую очередь, подчеркнуть колоссальный объем экспериментальных исследований, среди которых наиболее значимыми и новыми представляются следующие:

- построение шести изотермических сечений фазовых диаграмм четырех трехкомпонентных систем: Co-Nb-Re, Co-Ta-Re (при 1375 К) и Co-Nb-Re, Co-Ta-Re, Co-Nb-Mn и Co-Ta-Mn (при 1200 К);
- доказательство существования и определение областей устойчивости тройных фаз Лавеса в системах Co-Nb-Re, Co-Ta-Re, Co-Nb-Mn и Co-Ta-Mn;
- оценка взаимного влияния легирующих компонентов на твердость и устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе однофазных (γ_{Co}) и двухфазных ($\gamma_{\text{Co}} + \text{Co}_3\text{Me}$ (Me = Nb, Ta)) кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, легированных рением, марганцем и хромом.

Комплексный подход к проведению эксперимента и обработке результатов, сопоставление полученных данных с имеющимися в литературе, интерпретация экспериментальных наблюдений с использованием теоретических основ неорганической химии и химии твердого тела определяют достоверность полученных результатов и обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования полученных данных для разработки новых жаропрочных и жаростойких сплавов и композиционных материалов на их основе.

Результаты работы могут быть также использованы в образовательном процессе по направлениям подготовки «Химия» и «Фундаментальная и прикладная химия».

Диссертация написана четко, логично, хорошо оформлена, иллюстративный материал вполне информативен.

По тексту работы возникают некоторые **вопросы и замечания**:

1. Из текста диссертации не вполне понятно, чем руководствовался автор при выборе составов изучаемых сплавов (исключение – четырехкомпонентные системы Co-Mn-Nb-Re, Co-Mn-Ta-Re, Co-Cr-Nb-Re и Co-Cr-Ta-Re), и почему при характеристике полученных образцов для некоторых фаз отсутствуют параметры элементарной ячейки (см. табл. 13, 14, 19, 20, 27, 37, 38);
2. При оценке границ устойчивости тройных фаз Лавеса (в частности, λ' -фазы в системе Co-Nb-Re) использован метод ДСК при скорости сканирования 20 К/мин; при этом на основании отсутствия пиков на кривых охлаждения сделан вывод о необратимости реакции ввиду ее высокой энергии активации. Учитывая склонность исследованных сплавов к переохлаждению, не является ли наблюдаемое явление просто результатом неудачно выбранного температурного режима исследования? Есть ли доказательства того, что в ходе ДСК-измерений были реализованы устойчивые равновесные состояния системы (вопрос связан с тем, что в работе говорится о согласии результатов ДСК (с РФА охлажденных образцов) и изотермических отжигов));
3. При анализе продуктов окисления Re-содержащих кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов автор пришел к выводу, что окисленная зона состоит из внешнего слоя оксида CoO и внутреннего слоя, отвечающего фазе состава $\text{CoO}:\text{Me}_2\text{O}_5 = 4:1$. Например, согласно фазовой диаграмме системы CoO-Nb₂O₅ (A. Burdese,

M. Lucco-Borlera, and P. Rolando, Atti Accad. Sci. Torino, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., 99, 565-575 (1964)) фаза 4:1 имеет довольно широкую область гомогенности и в системе есть область первичных растворов на основе CoO . Из текста диссертации не вполне понятно, учитывалась ли это при интерпретации результатов анализа окисленных образцов;

4. Желательно давать более развернутые пояснения в подписях к рисункам, иногда трудно догадаться, что изображают те или иные линии; почему в легендах одних дифрактограмм представлены структурные типы, а не сами фазы, на других приведены сведения, выдаваемые программой обработки данных, а на третьих легенды отсутствуют вообще;
5. В качестве пожелания на будущее хотелось бы видеть более четко сформулированные корреляции между структурными элементами фазовых диаграмм и теми или иными функциональными свойствами сплавов, чтобы лучше понимать методологию поиска составов с интересующим набором свойств.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, которая обладает всеми необходимыми элементами (актуальностью, достоверностью, новизной, научной и практической значимостью результатов), присущими диссертации на соискание степени кандидата наук.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла достаточную апробацию. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях (журналах), в том числе индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, результаты исследований представлены в тезисах 9-и докладов на международных и всероссийских конференциях.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспортам специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия» (п. 1 и 2) и 1.4.15 – «Химия твердого тела» (п.2, 5 и 8), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Федораев Иван Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.1 – «Неорганическая химия» и 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент –

зав.лаб. химической термодинамики,

профессор кафедры физической химии

химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,

доктор химических наук, доцент

Успенская Ирина Александровна

21.02.2023

Контактные данные:

тел.: 7(495)9392280, e-mail: ira@td.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация: 02.00.04 – Физическая химия

