

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института физики твердого тела  
имени Ю.А. Осиньяна Российской академии наук

чл.-корр. РАН А.А. Левченко

01 октября 2024 г.



## ОТЗЫВ

### ведущей организации

на диссертационную работу **Михаила Игоревича Разумовского**

«Диффузия в системах тугоплавких металлов с ОЦК решёткой: Ti / Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo и Ti / Ta», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

#### Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационную работу Михаила Игоревича Разумовского посвящена массопереносу в системах тугоплавких металлов с ОЦК решёткой. М.И. Разумовский является аспирантом кафедры физической химии НИТУ «МИСиС» и сотрудником АО "Композит". Перед этим предприятием, равно как и перед всей аэрокосмической техникой, была поставлена задача разработать жаропрочный сплав нового поколения, соответствующий следующим требованиям: новый сплав должен быть способен выдержать нагрузку 500 Мпа при 1500°C в течение 100 000 часов. По результатам проведенного анализа было высказано предположение, что возможным решением может оказаться многокомпонентный (высокоэнтропийный) сплав на основе тугоплавких металлов: tantalа, ниобия, мрлибдена, гафния, титана и циркония. В связи с задачей повышения жаропрочности и долговечности сплава оказалась важной и актуальной проверка гипотезы замедления диффузии в высокоэнтропийных сплавах, высказанной более 20 лет назад.

В диссертационной работе М.И. Разумовского была изучена объемная диффузия в системах Ti / Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo и Ti / Ta, которая контролирует жаропрочность и долговечность этих тугоплавких металлов с ОЦК решёткой. Поэтому тема диссертационной работы М.И. Разумовского несомненно актуальна.

Основные результаты работы представлены и изложены в 9 печатных работах, 4 из которых входят в международные базы данных «Scopus» и «Web of Science».

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

1. С применением метода диффузионных пар, построены экспериментальные профили диффузии на основании данных взаимного проникновения элементов, полученных с помощью рентгеноспектрального микроанализа, в системе Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo с ОЦК решёткой ( $\beta$ -фаза) после отжигов при температурах 1473 К, 1573 К и 1673 К. Для выбора химического состава ВЭС на основе тугоплавких металлов проведён расчёт параметров твёрдого раствора ряда сплавов, результаты которого были дополнены фазовой диаграммой, полученной методом CALPHAD. С помощью фазовой диаграммы установлен температурный интервал существования  $\beta$ -фазы в ВЭС, в котором были проведены диффузионные отжиги.
2. Разработана процедура сварки 2 типов диффузионных пар образцов: Ti \ ВЭС и (Ti или Zr) \ Ta. Сварку обеспечивает термическая обработка диффузионных пар по режиму: нагрев в печи с защитной атмосферой до температуры, превышающей на 50 К температуру полиморфного превращения в Ti или Zr, выдержка в течение 1 минуты, охлаждение с печью до комнатной температуры.
3. Исследован процесс диффузии элементов в твёрдом растворе с ОЦК решёткой в диффузионной паре Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo после отжигов при температурах 1473, 1573 и 1673 К в течение 12, 9 и 6 часов соответственно. Рассчитаны коэффициенты диффузии ( $D$ ), предэкспоненциальные множители и энергии активации всех 6 элементов системы.
4. Обнаружен узкий интервал значений как коэффициентов диффузии ( $D$ ), так и энергий активации для атомов всех элементов в области титана и сплава. Показано, что разница  $D$  этих элементов сплава Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo не превышает одного порядка при постоянной температуре, а при самодиффузии увеличивается до двух – трёх порядков. Таким образом процесс взаимной диффузии выравнивает диффузионные подвижности компонентов.
5. Показано, что атомы группы Ti, Zr, Hf, в процессе самодиффузии при одинаковых сходственных температурах, диффундируют быстрее, чем при диффузии в сплаве, а атомы элементов группы Ta, Nb и Mo – медленнее; последнее не подтверждает концепцию замедленной диффузии в ВЭС. Об этом же свидетельствуют результаты, полученные при исследовании диффузии атомов Ta в парах Ti \ Ta по сравнению с диффузией Ta в парах Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo. Оба экспериментальных факта не подтверждают наличие эффекта замедления.

### **Практическая значимость работы**

1. Установленные режимы сварки тугоплавких систем многокомпонентных концентрированных металлических сплавов и Ta с Ti и Zr, при сравнительно невысоких температурах, могут быть использованы для соединения узлов и деталей летательных аппаратов.
2. Выбранный химический состав эквивалентного сплава Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo предлагается использовать в качестве матрицы нового поколения жаропрочных сплавов.
3. Результаты исследования диффузии позволяют прогнозировать ресурс тугоплавких многокомпонентных сплавов по аналогии с оценками долговечности никелевых жаропрочных сплавов.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена большим объемом данных, полученных при помощи использования современного научно-исследовательского оборудования, а также отсутствием противоречий полученных результатов с современным представлением и имеющимися литературными данными.

Диссертант М.И. Разумовский успешно представил результаты диссертационной работы в нашей организации и дал исчерпывающие ответы на все заданные вопросы.

### **Структура и основное содержание работы**

Настоящая диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, 3 приложений и списка литературы (114 наименований). Объем диссертации – 152 страницы. В диссертации насчитывается 49 рисунков, 52 – в приложениях и 15 таблиц.

**Целью** данной работы является определение парциальных коэффициентов взаимной диффузии компонентов в диффузионных парах, составленных из тугоплавких металлов Ti \ сплав и Ti \ Ta. Для реализации этой цели понадобилось умение создавать диффузионные пары, определять концентрационные профили, переходить к зависимостям коэффициентов диффузии от концентрации и рассчитывать эти коэффициенты. Надо иметь ввиду, что диффузионные отжиги проводили при высоких температурах, в интервале 1473 – 1673К.

**Во введении** представлены актуальность, цель и задачи, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, апробация и методология настоящего исследования.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы по выбранной тематике исследования. Сделано заключение, что для разработки нового поколения тугоплавких ВЭС в первую очередь необходимо выбрать систему легирования жаропрочных сплавов с высокой температурой плавления  $T_{пл} \sim 2000$  К, матрица которых – твердый раствор тугоплавких металлов с ОЦК решеткой – будет иметь приемлемую

пластичность, высокую структурную стабильность и обладать другими важными для ЖС свойствами.

На основе анализа литературных источников были определены основные цели и задачи работы, выбраны сплавы для исследования. В заключение сделан вывод, что актуальной проблемой является выбор системы легирования и химических составов перспективных тугоплавких ВЭС с ОЦК решёткой, а также изучение кинетики диффузионных процессов в этих сплавах. Целью настоящей работы является исследование этой проблемы

**Во второй главе** анализируются принципы выбора химического состава жаропрочных сплавов на основе многих тугоплавких металлов, в матрице которых будет минимизирована склонность к хрупкому разрушению. Благодаря пластичной матрице, такие сплавы будут иметь хорошую перспективу упрочнения выделениями второй фазы, которое особенно необходимо для эксплуатации при высоких температурах. Показано, что основой пластичной матрицы тугоплавких ВЭС могут быть твёрдые растворы системы (Ti, Zr, Hf) с полиморфным превращением. Результатов выбран химический состав перспективного тугоплавкого ВЭС. В качестве матрицы жаропрочных сплавов предлагается использовать эквиатомный сплав Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo. Этот сплав – хорошо известен и исследован, а также удовлетворяет критериям пластичности, характеристик прочности и обладает высокой температурой плавления

**В третьей главе** представлены результаты экспериментального исследования взаимной диффузии в диффузионных парах системы Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo, а также в парах модельной системы Ti \ Ta. Изложена технология получения эквиатомного сплава Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo методом порошковой металлургии, план диффузионного эксперимента, особенности методов расчёта коэффициентов диффузии (методов Матано - Больцмана и Хэлла). Разработана методика сварки диффузионных пар с использованием неоднократного перехода через температуру полиморфного превращения титана, что позволило избежать процесса сварки при намного более высоких температурах. Анализ концентрационных профилей  $C(x)$ , переход к зависимости  $D(c)$  позволили рассчитать парциальные коэффициенты взаимной диффузии всех компонентов сплава с использованием микрорентгеноспектрального анализа и методов расчета Матано-Больцмана и Хэлла, а также энергии активации взаимной диффузии. Оказалось, что если коэффициенты самодиффузии компонентов сплава при одинаковых сходственных температурах отличаются на 3-4 порядка, то при взаимной диффузии они отличаются всего в 2-3 раза. Анализ полученных результатов показал, что они не подтверждают эффекта замедления диффузии в высокоэнтропийном сплаве.

Диссертационная работа заканчивается выводами и списком использованных источников.

#### **Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы.**

Обнаруженный в настоящей диссертационной работе материал открывает новый класс высокотемпературных жаропрочных материалов на основе ВЭС с широким интервалом рабочих температур, который может быть использован в авиационной и космической технике.

#### **Замечания по диссертационной работе:**

1. В работе нет попытки объяснить очень интересный результат о близости коэффициентов диффузии компонентов сплава при взаимной диффузии в отличие от самодиффузии.
2. Все измерения сделаны в области однородной бета-фазы с ОЦК решеткой. Между тем в литературном обзоре (глава 1) подчеркнута возможность повышения механических свойств в результате выделения избыточных фаз, прежде всего силицидов, но кроме единичных фотографий структуры других результатов нет.
3. Имел бы смысл сравнить полученные результаты для диффузии в ВЭС не только с данными по самодиффузии в отдельных компонентах сплава, но и с данными по гетеродиффузии в соответствующих двойных и тройных сплавах.

Сделанные замечания не меняют общей положительной оценки этой работы большого объема, важной по теме и с элементами научной новизны. Работа представляет квалифицированное научное исследование взаимной диффузии в многокомпонентном сплаве тугоплавких металлов с ОЦК решеткой.

#### **Заключение**

Диссертационная работа М.И. Разумовского является законченной научной работой. В рамках исследования были получены новые результаты, которые имеют как научный, так и значительный практический интерес. Работа соответствует специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния». Результаты исследования, выносимые на защиту, были представлены и описаны в 9 печатных работах, из них 4 входят в

международные базы данных Web of Science, Scopus и ВАК. Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

По объему выполненных исследований, их актуальности и научному уровню диссертационная работа отвечает всем Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ МИСИС П 710.05-22, предъявляемым к диссертации на соискание степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Разумовский Михаил Игоревич, заслуживает присуждения ему степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - «Физика конденсированного состояния».

Доклад по диссертации М.И. Разумовского был заслушан на заседании семинара «Физическое материаловедение» 11 сентября 2024 г.

Отзыв обсужден на заседании Ученого совета ИФТТ РАН 30 сентября 2024 г.

**Составитель отзыва:**

Заведующий лабораторией поверхностей раздела в металлах Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, профессор Борис Борисович Страумал

Подпись Б.Б. Страумала заверяю.



Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, к.ф.-м.н.

Терещенко А.Н.



**Сведения об организации:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН). Адрес: 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна д. 2. Тел.: 8(496)52 219-82. E-mail: [adm@issp.ac.ru](mailto:adm@issp.ac.ru)