

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу *Потажевської Оксани Анатоліївни* “**Діаграми стану та властивості сплавів систем В–Мо–Ті та В–Мо–Nb**”, представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Сучасні технології базуються на результатах фундаментальних наукових досліджень, що дає можливість створювати нові матеріали з підвищеними та прогнозованими службовими характеристиками. Значна роль при цьому належить діаграмам фазових рівноваг, що визначають характер взаємодії компонентів системи в широкому температурно-концентраційному інтервалі і є вкрай необхідною інформаційною базою для вчених-матеріалознавців та технологів. Властивості сплавів тісно пов'язані з їх хімічним та фазовим складом, термодинамічними властивостями та структурою фаз, перетвореннями яких вони зазнають при зміні складу та температури, що дозволяє оцінити перспективність їх промислового використання, запропонувати оптимальні умови виробництва та експлуатації. Сплави титану, ніобію та молібдену характеризуються високими температурами плавлення, жароміцністю, твердістю та корозійною стійкістю. Додавання бору та тугоплавких боридів покращує експлуатаційні характеристики зазначених сплавів. В зв'язку з цим, дисертаційна робота Потажевської О.А., котра присвячена побудові діаграм стану потрійних систем В-Мо-Ті та В-Мо-Nb в повному концентраційному інтервалі в області плавлення/кристалізація з паралельним використанням термодинамічного моделювання до першої із них та дослідженню механічних властивостей сплавів в залежності від хімічного та фазового складу, є безперечно **актуальною**.

Слід зауважити, що проведені в роботі дослідження є досить складними в експериментальному відношенні і потребують від науковця високої професійної та різносторонньої підготовки в області методів синтезу досліджуваних зразків, диференціального термічного аналізу, рентгенофазового та локального рентгеноспектрального аналізу, скануючої електронної та оптичної мікроскопії, вимірювання мікротвердості та твердості за Віккерсом, термодинамічного моделювання методом CALPHAD, розуміння фізико-хімічних основ сукупності складних процесів та характеру фазових перетворень, що протікають в багатокомпонентних системах при зміні складу та температури, вміння коректно аналізувати та систематизувати сукупність взаємодоповнюючих експериментальних даних, тощо. Відразу зазначу, що дисертантка в повній мірі відповідає вказаним вимогам. Набір експериментальних методів та використаних підходів є достатнім для реалізації поставленої мети.

Актуальність проведеного дослідження підтверджується і тим, що дисертаційна робота виконувалася в рамках держбюджетних науково-

дослідних тем 0110U002347 (2010-2012 рр.) та 0113U000310 (2013-2015 рр.) Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України.

**Наукова новизна** отриманих в роботі результатів полягає у наступному.

1. Вперше досліджені литі та відпалені при субсолідусних температурах сплави систем В-Мо-Ті та В-Мо-Nb в широкому концентраційному інтервалі, встановлено їх фазовий склад та характер фазових рівноваг.
2. Вперше побудовані діаграми стану систем В-Мо-Ті та В-Мо-Nb, які представлені у вигляді проєкцій поверхонь ліквідуса та солідуса, діаграм плавкості і рекційних схем за Шарлем в області кристалізації сплавів.
3. Вперше проведено термодинамічний опис системи В-Мо-Ті та розраховано її діаграму стану у повному концентраційному та широкому температурному інтервалах.

**Достовірність отриманих результатів** підтверджується, по-перше, сукупністю та достатністю експериментальних методів та теоретичних підходів, використаних при дослідженні, аналізі, систематизації та узагальненні отриманих даних; по-друге, узгодженістю отриманих даних з існуючими в літературі; по-третє, публікаціями отриманих результатів в зарубіжних та вітчизняних наукових виданнях, їх апробацією на наукових конференціях різного рівня, в-четверте, коректністю та взаємоузгодженістю отриманих експериментальних даних, запропонованих схем фазових перетворень в досліджених системах, їх логічністю, фізичною обґрунтованістю та відповідністю існуючим теоретичним уявленням.

**Практична значимість отриманих результатів** досить висока і визначається, в першу чергу, великим масивом коректних експериментальних даних, котрі можуть бути використані фахівцями при розробці нових жароміцних сплавів на основі досліджених систем. Окрім цього, встановлений взаємозв'язок між складом металоборидних сплавів та їх твердістю в інтервалі температур від кімнатної до 900°C є основою для вибору складу композитів і рекомендацій щодо технології їх отримання. Отриманий матеріал та комплексна методика дослідження фазового складу, фазових рівноваг та фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних систем в широкому температурно-концентраційному інтервалі можуть бути з успіхом використані в програмах вищих навчальних закладів при підготовці спеціалістів в області матеріалознавства, фізичної та неорганічної хімії.

Дисертаційна робота складається з вступу, семи розділів, стислий зміст яких полягає в наступному.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначено мету та завдання дослідження, сформульовано наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів.

**В першому розділі** представлено детальний огляд літературних даних про фазові рівноваги в потрійних системах В-Мо-Ті, В-Мо-Nb та в подвійних, що їх обмежують. Обґрунтовано необхідність детального

дослідження фазових рівноваг в потрійних системах в області плавлення/кристалізація, вказано на необхідність повторного термодинамічного опису бінарної системи В-Мо.

**В другому розділі** детально описані методи приготування, контролю складу та термообробки зразків. Наведена коротка характеристика експериментальних методів та обладнання, використаних для дослідження фазового складу, мікроструктури, складу фаз та евтектик, вимірювання температур фазових перетворень, мікротвердості фаз та твердості матеріалів методом Віккерса, представлені теоретичні основи термодинамічного моделювання методом CALPHAD.

Аналіз матеріалу, наведеного в перших двох розділах дисертації, свідчить про достатню фахову підготовку дисертантки, що проявляється у вмінні критично аналізувати та узагальнювати літературні дані, розумінні особливостей використаних експериментальних методів і можливостей їх застосування для вирішення поставлених в роботі завдань, обізнаністю з сучасним станом проблем в досліджуваній галузі.

**В третьому розділі** представлені результати термодинамічного моделювання системи Мо-В методом CALPHAD з отриманням діаграми стану, стандартних значень ентропії, ентальпії та енергії Гіббса утворення боридів молібдену, температурної залежності розчинності бору в молібдені, теплоємності боридів молібдену, ентальпії змішування рідких сплавів Мо-В ( $2727^{\circ}\text{C}$ ) та ряд інших властивостей. Високий рівень узгодженості розрахованих даних з експериментальними значеннями підтверджує коректність проведеного моделювання.

**В четвертому розділі** представлені результати детального (22 склади) експериментального дослідження фазових рівноваг у потрійній системі В-Мо-Ті та термодинамічного моделювання методом CALPHAD. За результатами дослідження вперше побудовані: діаграма стану системи В-Мо-Ті в області високих температур, проекції поверхонь ліквідуса та солідуса, схеми перетворень при кристалізації сплавів; встановлена розчинність молібдену та титану в боридидах титану та молібдену, відповідно, показано, що при субсолідусних температурах дибориди  $\text{TiB}_2$  та  $\text{MoB}_2$  утворюють неперервний ряд твердих розчинів, що обумовлено їх ізоструктурністю та близькістю атомних радіусів Ті та Мо. За результатами термодинамічного моделювання, які узгоджуються з експериментальними даними, отримано діаграму стану системи В-Мо-Ті в усьому концентраційному інтервалі та широкому діапазоні температур з побудовою поверхонь ліквідуса та солідуса, повної схеми перетворень, ряду ізо- та політермічних перерізів.

**В п'ятому розділі** представлені результати дослідження (12 складів) фазових рівноваг в системі В-Мо-Nb, на основі яких побудовані діаграма плавкості, проекції поверхонь ліквідуса та солідуса, схеми перетворень при кристалізації сплавів. Як і в попередній системі потрійні сполуки відсутні. Поряд з цим, встановлено існування неперервного ряду твердих розчинів  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{B}$  та  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{B}_2$  між ізоструктурними моно- ( $\text{NbB}$ ,  $\beta\text{-MoB}$ ) та диборидами ( $\text{NbB}_2$ ,  $\text{MoB}_2$ ), відповідно, стабілізація бориду на основі  $\text{Nb}_3\text{B}_2$  до

температур солідуса при частковому заміщенні ніобію на молібден, існування у металоборидній області високодисперсних евтектик  $Nb_{1-x}Mo_xV + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2$ ,  $Nb_{1-x}Mo_xV_y + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2 + (Mo_{1-x}Nb_x)_2B$ , які можуть мати практичне застосування.

**В шостому розділі** представлені результати вимірювання мікротвердості фазових складових при кімнатній температурі та твердості в інтервалі температур від кімнатної до 900°C металоборидних евтектичних сплавів системи В-Мо-Ті, склади яких знаходяться на перерізах  $Ti_{93}B_7-Mo_{77,5}B_{22,5}$  та  $Ti-Mo-7,5\%B$  та системи В-Мо-Nb із перерізу  $Nb_{81,8}B_{18,2}-Mo_{77,5}B_{22,5}$ . Отримані результати вказують на високі значення мікротвердості евтектик та твердості багатих на молібден досліджених сплавів обох систем, що, поряд із прогнозовано високою жароміцністю, створює перспективи для їх практичного використання в якості зносостійких жароміцних покриттів.

**В сьомому розділі** з використанням власних та літературних даних показано, що відмінності фазоутворення в потрійних системах В-Мо-М де  $M=Ti, V, Nb, Ta$  та В-Мо-М де  $M=Zr, Hf$  обумовлені впливом розмірних факторів, в якості яких вибрана різниця атомних радіусів та періодів кристалічних ґраток відповідних моно- та диборидів. За результатами проведеного аналізу прогнозується утворення неперервних рядів твердих розчинів між диборидами в недостатньо досліджених системах В-Мо-Hf та В-Мо-V і моноборидами в системах з ванадієм та танталом.

Проведений цикл досліджень, аналіз та узагальнення отриманих результатів характеризуються науковим рівнем, що відповідає самим високим вимогам та є такими, що можуть бути з успіхом використані при розробці нових жароміцних та зносостійких матеріалів та покриттів на основі досліджених систем. Високий науковий рівень дисертаційної роботи свідчить про достатній кваліфікаційний рівень дисертантки, її вміння аналізувати, систематизувати та узагальнювати сукупність взаємодоповнюючих експериментальних даних для опису фазових рівноваг та фазових перетворень, що протікають в складних багатокомпонентних системах при зміні температури та концентрації.

#### **Зауваження по роботі.**

1. Недосить обґрунтованим є проведення термодинамічного опису бінарної системи В-Мо в рамках методу CALPHAD особливо з огляду на те, що в літературі такий опис представлений в декількох статтях.
2. Використання терміну “реакція” до схем фазових перетворень (рівноваг) (наприклад, с.101) є некоректним, оскільки мова іде про евтектичні, перитектичні перетворення, тощо. Незрозумілим також є одночасне використання терміну “борид” до  $Nb_3B_2$  та  $(Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2$  (с.103, рис.5.7) оскільки в останньому випадку реалізується твердий розчин на основі  $Nb_3B_2$ .
3. Якщо мова іде про атомні радіуси (с.72, с. 152), то слід було б навести їх значення. При описі концентраційної залежності періодів кристалічних ґраток, слід було б вказати величину похибки (рис.5.6-5.8, с.102-104).

4. В тексті дисертації зустрічаються помилки. Наприклад, невірним є вживання слова “доля” для означення кількісного вмісту компонента; в Табл. 13 (с.13) для ромбічної фази  $\alpha'$  наведено лише значення одного періоду ґратки замість трьох; в рівн.(2.1) (с.32) не вказано фізичний зміст величин  $A$  та  $C_2$ ; на Рис.3.4б) (с.54) невірно вказана розмірність ентропії утворення; на с.138 замість сполуки  $Zr_9Mo_4V$  помилково вказана  $Hf_9Mo_4V$ ; важко погодитися з тим, що “...температурна залежність твердості в координатах Арреніуса  $\ln(HV) - (-1/T)$  демонструє три лінійні ділянки” (с.125, Рис. 6.5б та Рис.6.6б); не “довідковий матеріал”, а “довідниковий матеріал” (с.9).

Висловлені зауваження ніяким чином не впливають на загальний високий науковий рівень дисертаційної роботи, новизну і достовірність висновків і її практичну цінність.

**Загальна оцінка роботи.** У цілому, дисертаційна робота Потажевської О.А. є серйозним науковим дослідженням, яке присвячене побудові діаграм стану потрійних систем В-Мо-Ті, В-Мо-Nb в повному концентраційному інтервалі в області плавлення/кристалізації та в повному температурно-концентраційному інтервалі для першої з систем з використанням термодинамічного моделювання, оцінці механічних властивостей металоборидних сплавів з метою їх практичного застосування. До найбільш вагомих результатів можна віднести наступні. 1. Великий масив достовірної та обґрунтованої експериментальної інформації відносно фазових рівноваг в потрійних системах В-Мо-Ті В-Мо-Nb в області високих температур та повному концентраційному інтервалі, отриманої з залученням сучасних методів дослідження, на основі якої побудовані діаграми плавкості, проекції поверхонь ліквідуса та солідуса. 2. Використання методу CALPHAD для термодинамічного опису подвійної В-Мо та потрійної В-Мо-Ті систем з побудовою діаграм стану в широкому температурно-концентраційному інтервалі, повної схеми перетворень, ізо- та полі термічних перерізів, розрахунку термодинамічних властивостей. Результати моделювання узгоджуються з наявними експериментальними даними. 3. Аналіз особливостей фазоутворення в потрійних системах В-Мо-М де М – d-метали IV-ої та V-ої груп Періодичної системи елементів з використанням власних та літературних даних. 4. Дослідження мікротвердості структурних складових при кімнатній температурі та твердості в інтервалі температур сплавів досліджених систем з метою оцінки можливостей їх практичного застосування в якості жароміцних зносостійких покриттів.

Отримані результати та зроблені узагальнення і висновки є логічними, взаємоузгодженими та можуть бути використані при розробці жароміцних, зносостійких матеріалів та покриттів на основі досліджених потрійних систем.

Результати роботи в повній мірі викладені в 6 статтях, 5 з яких опубліковані в вітчизняних та зарубіжних фахових виданнях та 6 тезах наукових доповідей на профільних конференціях. Автореферат повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота “**Діаграми стану та властивості сплавів систем В–Мо–Ті та В–Мо–Nb**” як за обсягом проведених досліджень, їх актуальністю та практичною значимістю, так і за рівнем інтерпретації, аналізу та узагальнення отриманих результатів і зроблених висновків, повністю відповідає вимогам пп. 9, 11, 12 та 13 “Порядку присудження наукових ступенів”, затверджених постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 (із змінами) щодо кандидатських дисертацій, а її автор, **Потажевська Оксана Анатоліївна** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 –фізична хімія.

Офіційний опонент

професор кафедри фізичної хімії

Київського національного університету

імені Тараса Шевченка, доктор хім. наук, професор *Казіміров В. П.*

12 жовтня 2016 року

Підпис д.х.н., професора Казімірова В.П. засвідчую

Вчений секретар науково-дослідної частини

Київського національного університету

імені Тараса Шевченка, к.ф.н., доцент

Караульна Н.В

Підпис: 3456 4490  
Вчений секретар науково-дослідної частини  
КАРАУЛЬНА Н.В.  
12.10.2016



*Handwritten signature of N.V. Karaulna*