До спеціалізованої
вченої ради Д 26.207.02

В І Д Г У К

офіційного опонента на дисертаційну роботу ПОТАЖЕВСЬКОЇ Оксани Анатоліївни «Діаграми стану та властивості сплавів систем B–Mo–Ti та B–Mo–Nb», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність теми дисертації

Нові матеріали, які характеризуються вдосконаленими експлуатаційними показниками, необхідні для розробки сучасної техніки. Сплави титану з бором, ніобієм та молібденом останнім часом активно досліджуються, бор розглядається як легуюча добавка, а тугоплавкі бориди – як зміцнююча фаза металоматричних композитів.

Робота Потажевської О. А. присвячена експериментальному дослідженню фазових рівноваг та властивостей сплавів систем B–Mo–Ti та B–Mo–Nb. Її результати дають інформацію щодо впливу молібдену та бору на фазові рівноваги та властивості титаноборидних сплавів. На основі як власних експериментальних даних, так і літературної інформації побудовано проекції поверхонь ліквідуса і солідуса, діаграми плавкості та схеми реакцій систем B–Mo–Ti та B–Mo–Nb. Власні експериментальні дані щодо фазових рівноваг системи B–Mo–Ti і наявні літературні дані були використані для розробки термодинамічної моделі системи B–Mo–Ti. Під час розробки цієї моделі було суттєво вдосконалено термодинамічний опис граничної подвійної системи B–Mo. Отримано надійні дані щодо кристалографічних параметрів та властивостей фаз досліджених систем. Знайдено склади евтектичних сплавів перерізів $Ti_{93}B_7$–$Mo_{77,5}B_{22,5}$, $Ti_{92,5}B_{7,5}$–$Mo_{92,5}B_{7,5}$ і $Nb_{81,8}B_{18,2}$–$Mo_{77,5}B_{22,5}$, які важливі для розробки зносостійких жароміцних сплавів або покриттів.

Підтвердженням актуальності дисертаційної роботи Потажевської О. А. є її виконання у рамках 2-х науково-дослідних тем за планом досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Ступінь обґрунтованості, достовірності та новизна наукових положень, висновків та рекомендацій

Обґрунтування основних результатів та висновків дисертаційної роботи, проведено з необхідною повнотою на основі аналізу експериментального матеріалу, одержаного з використанням сучасних експериментальних методів: скануючої електронної мікроскопії з локальним рентгеноспектральним аналізом, рентгенівського фазового аналізу, диференційного термічного аналізу, вимірювання методом Пірані–Альтертума температур початку плавлення, вимірювання твердості в широкому температурному інтервалі та мікротвердості при кімнатній температурі. Дослідженню системи B–Mo–Ti надає ґрунтовності використання CALPHAD-методу для моделювання термодинамічних властивостей та фазових рівноваг.

Достовірність та обґрунтованість наукових положень та висновків, зроблених у роботі базується на аналізі великого масиву даних. Вони узгоджуються з відомими закономірностями і заперечень не викликають. Кожен розділ роботи закінчується висновками, формулюванням наукових положень та практичних рекомендацій, що в достатній мірі обґрунтовані.

Наукова новизна досліджень та отриманих результатів

Виходячи з аналізу літературних даних та актуальності, дисертантка поставила мету експериментально дослідити області плавлення і кристалізації систем B–Mo–Ti та B–Mo–Nb; виконати термодинамічне моделювання системи B–Mo–Ti; встановити фізико-механічні характеристики досліджених сплавів. Для досягнення поставленої мети чітко сформульовано основні завдання досліджень. При цьому були вибрані склади сплавів та методи приготування, верифікації та дослідження зразків.

У роботі вперше проведено дослідження сплавів потрійних систем B–Mo–Ti та B–Mo–Nb при субсолідусних температурах і експериментально побудовано проекції поверхонь ліквідуса та солідуса, діаграми плавкості та реакційні схеми. Вперше отримано термодинамічний опис системи B–Mo–Ti, за якою виконано розрахунки проекцій поверхонь ліквідуса і солідуса, повну схему реакцій, ізотермічні та політермічні перерізи.

Значення результатів роботи для науки і практики

Результати роботи мають суттєве наукове та практичне значення. В науковому плані в роботі побудовано діаграми стану потрійних систем B–Mo–Ti та B–Mo–Nb, зроблено термодинамічну оцінку даних для систем B–Mo та B–Mo–Ti, вивчено структуру досліджених сплавів, експериментально виявлені області складів сплавів з кристалізацією дисперсних металоборидних евтектик та твердих розчинів на основі боридних фаз, отримано дані щодо фізико-механічних властивостей сплавів. Отримані результати відкривають шлях для науково-обґрунтованого процесу розробки жароміцних сплавів і сприятимуть підвищенню робочих температур металоматричних композитів.

У практичному плані отримані автором дані та термодинамічні моделі можуть бути використані фахівцями з матеріалознавства, фізичної хімії, фізики металів та іншими науковцями для розв'язання проблем розробки новітніх жароміцних, зносостійких та корозійностійких сплавів та покриттів. Отримані термодинамічні моделі фаз систем B–Mo та B–Mo–Ti можуть бути використані для термодинамічного моделювання систем вищого порядку за їх участю, моделювання процесів дифузії, будови мікроструктури, метастабільних фазових перетворень.

Повнота опублікованих результатів дисертації

За темою дисертаційної роботи Потажевська О. А. опублікувала 12 наукових праць, у тому числі 6 статей, з яких 4 статті у наукових фахових виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Scopus і Web of Science та одну у науковому фаховому виданні України, і 6 тез доповідей у збірниках матеріалів наукових конференцій. Цього достатньо для ознайомлення наукової громадськості зі змістом роботи.

Дана дисертаційна робота представляє собою завершене наукове дослідження. Зміст автореферату відображає основні результати, положення, рекомендації й підсумкові висновки і повністю відповідає змісту дисертаційної роботи.

Оцінка змісту роботи

Дисертаційна робота Потажевської О. А. складається із вступу, семи розділів, загальних висновків, списку цитованих джерел із 139 найменувань та

додатку. Повний обсяг дисертації складає 209 сторінок, включає 25 таблиць та 80 рисунків. Об'єм тексту (120 стор.) не перевищує верхню межу, яка становить 7 авторських аркушів. Дисертація оформлена на високому рівні і не викликає суттєвих зауважень з цієї точки зору.

У вступі автор визначив актуальність досліджень фазових рівноваг та властивостей сплавів титану, ніобію і молібдену з бором. Сформулював мету та задачі дослідження, обґрунтував наукову новизну і практичне значення передбачуваних результатів.

У першому розділі автором виконано аналіз літературних даних про фізико-хімічні властивості компонентів сплавів, кристалічну структуру фаз, діаграми стану обмежуючих подвійних систем та потрійних систем B–Mo–Ti та B–Mo–Nb.

На підставі літературного огляду автор робить висновок, що обмежуючі подвійні системи здебільшого вивчені в достатній мірі, за виключенням системи B–Mo, термодинамічний опис якої не відповідає експериментальним даним. Потрійні системи вивчені недостатньо, особливо при високих температурах.

У другому розділі описані методики виготовлення, атестації і дослідження сплавів. Це методики приготування лігатур із вихідних компонентів, плавки та відпалу сплавів, контролю процесів плавки та відпалів, контролю зливків на вміст кисню, водню, азоту і вуглецю, виготовлення шліфів. Приведено широкий комплекс сучасних методів дослідження: оптична та скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) та локальний рентгено-спектральний аналіз (ЛРСА); рентгенівський фазовий аналіз (РФА); пірометричні вимірювання температури початку плавлення сплавів методом Пірані-Альтертума; диференційний термічний аналіз (ДТА); вимірювання твердості в широкому температурному інтервалі та мікротвердості при кімнатній температурі. Описано метод CALPHAD.

Використані методики експериментальних та теоретичних досліджень відповідають сучасному рівню, що свідчить про достовірність отриманих результатів.

У третьому розділі наведено результати моделювання CALPHAD-методом бінарної системи B–Mo. Розрахована діаграма стану системи, термодинамічні властивості рідких сплавів та кристалічних фаз добре узгоджуються з експериментальними даними.

У четвертому розділі показані результати експериментального дослідження фазових рівноваг та структури сплавів та термодинамічного моделювання потрійної системи B–Mo–Ti.

Експериментальні дані про температури початку плавлення і фазовий склад сплавів, кристалографічні параметри фаз разом з даними про діаграми стану обмежуючих систем були використані для розробки проекцій поверхонь ліквідуса та солідуса, діаграми плавкості та схеми реакцій. Отримані результати вказують на деякі особливості діаграми стану системи B–Mo–Ti: тернарні фази не утворюються, не підтверджено існування фази на основі Mo_3B_2, молібден розчиняється в фазах TiB і Ti_3B4, а титан в Mo_2B, β-MoB і Mo_2B_5. Мікроструктура сплавів перерізу $Ti_{93}B_7$–$Mo_{77,5}B_{22,5}$ була досліджена методом СЕМ, також зняті дифрактограми, досліджено склад литих та відпалених сплавів, визначено температури плавлення та концентраційну залежність періоду гратки β-фази системи. Отримані автором експериментальні дані разом з літературними були використані для розробки термодинамічного опису системи. Термодинамічні моделі фаз подвійних обмежуючих систем ґрунтуються як на власних моделях (система B–Mo, розділ 3), так і на моделях, запозичених з літератури (системи B–Ti та Mo–Ti). Отримана модель системи відтворює весь масив експериментальних даних.

П’ятий розділ дисертаційної роботи Потажевської О. А. присвячений результатам систематичного дослідження мікроструктури сплавів, фазовим рівновагам при субсолідусних температурах і кристалографічним параметрам фаз системи B–Mo–Nb. В результаті проведених досліджень побудовано проекції поверхонь ліквідуса і солідуса, діаграму плавкості та схему реакцій. Отримані дані дають змогу охарактеризувати особливості фазових рівноваг у цій системі: потрійні фази не утворюються, але розчинений молібден стабілізує фазу Nb_3B_2, фази NbB, Nb_3B_4 та β-MoB і Mo_2B демонструють значну розчинність молібдену та ніобію відповідно, між фазами NbB і β-MoB та NbB_2 і

MoB_2 утворюється неперервний ряд твердих розчинів, знайдено високодисперсні евтектики, які цікаві з практичної точки зору.

У шостому розділі проведено аналіз мікроструктури і мікротвердості складових литих та відпалених евтектичних сплавів перерізів $Ti_{93}B_7$–$Mo_{77,5}B_{22,5}$, $Ti_{92,5}B_{7,5}$–$Mo_{92,5}B_{7,5}$ і $Nb_{81,8}B_{18,2}$–$Mo_{77,5}B_{22,5}$. Визначено як концентраційні так і температурні закономірності зміни мікротвердості складових і твердість досліджених сплавів. Автор рекомендує застосовувати знайдені склади сплавів для розробки зносостійких жароміцних покриттів (сплави з високою твердістю) або металоматричних композитів (сплави з пластичною металевою матрицею).

Сьомий розділ роботи присвячено опису наявних даних та особливостей будови діаграм стану систем B–Mo–M (M – перехідні метали IV та V груп Періодичної системи. Для аналізу було обрано системи з цирконієм, гафнієм, ванадієм і танталом. Визначено, що системи з титаном, ванадієм, ніобієм і танталом характеризуються відсутністю тернарних фаз, існуванням твердих розчинів фаз MB, MB_2, M_3B_2 і M_3B_4. В той же час системи з цирконієм і гафнієм відзначаються утворенням потрійних фаз та відсутністю значної розчинності в бінарних фазах. Відмічені закономірності було проаналізовано з врахуванням розмірних факторів, на основі якого автором прогнозується утворення неперервних рядів твердих розчинів $(V_{1-x}Mo_x)B$, $(Ta_{1-x}Mo_x)B$ і $(V_{1-x}Mo_x)B_2$.

По дисертаційній роботі можна висловити наступні зауваження:

1. З наведених в пункті 1.2.4 даних не зовсім є очевидним висновок до розділу 1, що діаграми стану Mo–Ti і Mo–Nb досліджені добре. Для системи Mo–Ti можна було дати діаграму стану за термодинамічним описом [41].

2. В таблиці 3.2 (стор. 49–51) варто було би виключити інваріантні реакції за участю метастабільних фаз. Також не вказана причина, з якої при проведенні термодинамічної оцінки не було враховано фазу $MoB_{\sim 12}$?

3. Не зовсім ясно з результатами яких робіт пов’язані штрихові лінії на рисунку 3.3 (стор. 53).

4. На стор. 78 вказано, що термодинамічний опис системи B–Ti був вдосконалений, очевидно що у роботі [101]. Також зазначається, що саме цей варіант опису системи використано при розробці опису потрійної системи B–

Mo–Ti, тоді як в пункті 1.2.2 вказано, що для системи B–Ti за основу взято діаграму стану, розраховану за термодинамічним описом [39].

Загальні висновки стосовно дисертації

Зроблені зауваження не знижують наукове та практичне значення роботи у цілому. Вважаю, що дисертаційна робота Потажевської О. А. "Діаграми стану та властивості сплавів систем B–Mo–Ti та B–Mo–Nb" за обсягом експериментальних даних і теоретичних узагальнень, актуальністю, науковою новизною та практичною цінністю отриманих результатів відповідає вимогам пп. 9, 11 "Порядку присудження наукових ступенів" 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,
доцент кафедри Технологія та
обладнання ливарного виробництва
Донбаської державної машинобудівної академії
кандидат хімічних наук, доцент П. Г. Агравал

Підпис доцента Агравала П. Г. засвідчую.

Проректор з наукової роботи
Донбаської державної машинобудівної академії,
професор, доктор хімічних наук М. А. Турчанін