

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Фартушної Юлії Вікторівни**

“Фазові рівноваги, структура і властивості сплавів систем титану і заліза з *d*-металами, *p*-елементами і РЗМ”, що представлена на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

### **Актуальність теми дисертації**

Подана до захисту дисертаційна робота Фартушної Ю.В. присвячена вирішенню важливої науково-практичної проблеми створення бази даних діаграм стану потрійних систем на основі титану та заліза та формування теоретичного підґрунтя для пошуку нових класів матеріалів з унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей. Це досягається шляхом встановлення основних закономірностей фізико-хімічної взаємодії компонентів у потрійних та подвійних системах, що розглядаються, на основі літературних даних і результатів власних досліджень. Останні включають побудову діаграм стану зазначених систем у вигляді проекцій поверхонь ліквідусу і солідусу, діаграм плавкості, ізотермічних та політермічних перерізів, реакційних схем; порівняльний аналіз досліджених систем зі спорідненими та виявлення факторів, які визначають характер діаграм стану, що аналізуються.

Загальновідомо, що діаграми фазових рівноваг є основою матеріалознавства і являють собою дорожню карту на шляху розробки нових матеріалів. Сплави на основі титану та заліза користуються найбільшим попитом в асортименті виробів конструкційного призначення. Тому чи не найбільша питома вага цих елементів в загальній кількості діаграмного продукту. В останні десятиріччя акцент розробників і дослідників зміщується в напрямку функціональних матеріалів на основі інтерметалідів вказаних систем та сплавів медичного призначення. Широке розповсюдження в медицині отримують титанові сплави леговані кремнієм та оловом, що мають високу спорідненість до кісткових тканин. Цікаво зарекомендував себе інтерметалід  $Ti_3Sn$ , який показав унікальну надпружну поведінку. Сплави титану та інтерметаліди металів групи заліза з РЗМ добре відомі як матеріали для збереження водню. Останні також використовуються для виробництва постійних магнітів. Потрійні інтерметаліди вказаних систем, так звані фази Гейслера, проявляють цікаві магнітні та термоелектричні властивості і, в залежності від легування, можуть проявляти протилежні властивості, як то метали – напівпровідники, парамагнетики – магнітно-впорядковані фази



тощо. Таким чином, вивчення багатокomпонентних систем є необхідним кроком на шляху створення матеріалів із заданим та керованим комплексом властивостей.

Незважаючи на значний обсяг існуючої інформації, дані щодо діаграм стану багатокomпонентних і навіть потрійних систем недостатні, наявні дані часто суперечливі і часто не охоплюють інтервал плавлення-кристалізації. Це суттєво знижує можливості структурної інженерії матеріалів з використанням принципів раціонального легування. Необхідність «розумного» легування викликала нагальну потребу у глибокому дослідженні цих систем та узагальненні власних і опублікованих даних.

Таким чином, тема роботи є надзвичайно **актуальною**.

Дисертаційна робота Фартушно́ї Ю. В. виконана в рамках наукового напрямку відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України: 0103U005196 “Дослідження фізико-хімічних властивостей багатокomпонентних систем *d*-металів з бором, силіцієм та алюмінієм як основи жароміцних і жаростійких сплавів з керованою структурою” (2003–2005 рр.); 0100U006338 “Діаграми стану і термодинаміка багатокomпонентних металічних систем на основі *s*-, *p*-елементів і перехідних металів як наукова основа розробки конструкційних сплавів з підвищеною питомою міцністю, жаростійких покриттів, високотемпературних припойних матеріалів та сплавів з особливими електрофізичними властивостями” (2006–2009 рр.); 0110U002347 “Дослідження стабільності фаз і фазових перетворень у багатокomпонентних системах, утворених титаном, хромом, *d*-металами VIII групи із алюмінієм, оловом, рідкісноземельними та іншими елементами як наукових засад розробки нових легких жароміцних конструкційних сплавів та функціональних матеріалів з особливими властивостями” (2010–2012 рр.); 0113U000310 “Діаграми стану та термодинаміка сплавів багатокomпонентних систем на основі титану, металів VIII групи та рідкісноземельних елементів як фізико-хімічний базис дизайну високоміцних складнолегованих сплавів, титан- і алюміній-матричних композитів та функціональних матеріалів з особливими властивостями” (2013–2015 рр.); 0116U003506 “Дослідження фізико-хімічної взаємодії та термодинамічних властивостей багатокomпонентних систем, утворених *3d*- та *4d*-металами і алюмінієм з бором, вуглецем, оловом, рідкісноземельними та іншими елементами як наукових засад розробки нових багатокomпонентних матеріалів: композиційних на основі наноламініатів (MAX-фаз); титан-алюмінідів та інших металідів і багатокomпонентних твердих розчинів як конструкційних та функціональних матеріалів з особливими властивостями” (2016–2018 рр.); “Дослідження стабільності фаз і фазових перетворень у багатокomпонентних системах на основі *3d*- і *4d*-металів, термодинаміки сплавів подвійних і



потрійних систем, утворених алюмінієм (оловом) з важкими РЗМ, та фізичних і фізико-механічних властивостей сплавів як фізико-хімічних засад розробки функціональних матеріалів з особливими властивостями та матеріалів для імплантів” (2019–2021 рр., № 0119U100778); а також в рамках грантів № K2-2014-014, № 11,7971,2017/6,7, № K2-2018-010, № 18-73-10219, № K2-2019-003.

### **Наукова новизна отриманих результатів**

Дисертантом вперше експериментально побудовано діаграми стану 16 трикомпонентних систем (для системи Ti-Ni-Sn виконано також термодинамічне моделювання) у вигляді проекцій поверхонь ліквідусу і солідусу, діаграм плавкості, ізотермічних і політермічних перерізів, реакційних схем; знайдено дві нові потрійні та одну подвійну сполуку та встановлено їх кристалічну структуру, встановлено кристалічну структуру однієї відомої потрійної сполуки; на основі порівняльного аналізу діаграм стану систем рядів Co-РЗМ, Fe-РЗМ та Co-Fe-РЗМ зроблено *прогноз* будови діаграм стану невивчених систем та оцінено температури ряду інваріантних рівноваг; на базі порівняльного аналізу діаграм стану досліджених систем встановлено зв'язок між кількістю утворених потрійних сполук та термодинамічною стабільністю бінарних фаз, розмірів атомів р-елементів та акцепторної здатності d металів.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Отримані дані є надійною інформацією про способи утворення фаз в досліджених системах, про температурно-концентраційні інтервали їх стабільності. Результати роботи та їх узагальнення формують теоретичний фундамент, необхідний для розробки конструкційних і функціональних матеріалів із заданим і керованим комплексом властивостей. Вони дозволяють усвідомлено вибрати оптимальний вміст основних і легуючих компонентів і умови термообробки матеріалів. Отримані дані є необхідним довідковим матеріалом для розробки методів синтезу однофазних полікристалічних і монокристалічних та композиційних матеріалів з метою вивчення фізичних, хімічних властивостей і пошуку областей застосування нових матеріалів на їх основі.

### **Структура дисертаційної роботи, відповідність між змістом дисертації, автореферату та публікацій**

Робота захищається за сукупністю публікацій. За результатами роботи опубліковано 45 друкованих праць, серед яких, 17 статей у рецензованих журналах 1-го та 2-го кварталів і 22 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях. Публікації автора повністю відображають основні результати



роботи. Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку посилань та одного додатку. Розділи 1, 2 і перша частина розділу 3 представлені публікаціями автора по діаграмах стану конкретних систем. Друга частина розділу 3 і розділ 4, які присвячені узагальненням, представлені звичайним чином. Огляд літератури по кожній системі, опис експериментальних методик та отримані результати представлені в публікаціях. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 518 сторінок. Вона включає 182 рисунка і 116 таблиць. Загальна кількість цитованих джерел містить 783 найменування. Зміст автореферату повною мірою відображує основні положення дисертаційної роботи.

### Оцінка змісту роботи

Для ознайомлення зі змістом та результатами дисертаційної роботи подана **анотація** державною та англійською мовами в якій наведено узагальнений короткий виклад основного змісту дисертації. В анотації також стисло представлені основні результати дослідження із зазначенням наукової новизни.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У *першому розділі* наведено публікації автора по діаграмах стану систем Ti – d-метал IV-VI груп – {Si,Sn}: Ti-{V,Nb,Cr}-Si та Ti-{Zr,V}-Sn. Експериментально побудовано діаграми стану систем Ti-{V,Cr}-Si та Ti-{Zr,V}-Sn у вигляді проекцій поверхонь ліквідусу, солідусу, діаграм плавкості, ізотермічних і політермічних перерізів, реакційних схем. По системах Ti-{V,Nb}-Si виконано експертну оцінку всієї опублікованої інформації щодо фазових рівноваг, структурних, термодинамічних, фізичних властивостей фаз, фізико-механічних властивостей сплавів, питань, що стосуються застосування сплавів (*assessment*).

В системі Ti-V-Si експериментально підтверджено зроблене в *assessment* припущення про те, що розріз  $Ti_5Si_3 - V_5Si_3$  є квазібінарним евтектичного типу і триангулює систему. Координати евтектики визначені як 1955 °C та ~48 % (ат.) V. В системі Ti-Cr-Si встановлено, що кремній значно стабілізує фазу Лавеса  $TiCr_2$ . В подвійній системі вона утворюється в твердому стані, в потрібній, як показано дисертантом, плавиться конгруентно. Результати порівняно з опублікованими результатами двох термодинамічних описів. Усунено помилки в опублікованих даних по системі Ti-V-Sn. Проаналізовано зміну конфігурації області гомогенності фази  $(Ti,Zr)_5Sn_{3+x}$  в залежності від температури. По системі Ti-Nb-Si опубліковано *assessment*, в якому проаналізовано всі опубліковані експериментальні дані,



яких багато і які є суперечливими. Визначено ті дані, яким слід надавати перевагу.

У *другому розділі* представлені результати дослідження фазових рівноваг у системах Ti – {Co, Ni, Ga} – Sn та Zr – Co – Sn. Систему Ti-Ga-Sn вивчено вперше. Результати представлені у вигляді проекцій поверхонь ліквідусу, солідусу, діаграм плавкості, ізотермічних і політермічних перерізів, реакційних схем.

Знайдено нові потрійні сполуки  $Ti_5GaSn_2$  та  $Ti_2Ni_2Sn$  і встановлено їх кристалічну структуру, визначено кристалічну структуру відомої потрійної сполуки  $Zr_5Co_6Sn_{18}$ . Потрійна сполука  $Ti_5GaSn_2$  має протяжну область гомогенності при постійному вмісті титану. Для визначення її стехіометрії порівняно ентальпії утворення сполуки, розраховані методом DFT, якій надавали два можливі склади:  $Ti_5GaSn_2$  і  $Ti_5Ga_2Sn$ . Результати показали, що другий склад є термодинамічно не вигідним, отже стехіометричним складом сполуки є  $Ti_5GaSn_2$  (ентальпія утворення = -40,9 кДж/моль·атом).

Методом DFT розраховано ентальпію утворення потрійних сполук  $TiNi_2Sn$  (-52.79 кДж/моль·атом),  $TiNiSn$  (-43,21 кДж/моль·атом),  $Ti_2Ni_2Sn$  (-45.60 кДж/моль·атом) та  $Ti_5NiSn_3$  (-36.96 кДж/моль·атом). Ці дані використано для термодинамічного опису системи Ti-Ni-Sn методом CALPHAD, результати якого добре узгоджуються з експериментальними.

Встановлено характер і температуру утворення потрійних сполук, а також конфігурацію їх областей гомогенності.

Проаналізовано характер утворення твердого розчину Co, Ni та Ga в  $Ti_5Sn_3$ . Показано, що при додаванні до ~ 12 % (ат.) цих елементів до подвійної сполуки, їх атоми займають порожні позиції в ґратці  $Ti_5Sn_3$ , утворюючи тверді розчини впровадження. Це відбувається до утворення впорядкованих фаз  $Ti_5Sn_3\{Co,Ni,Ga\}$ . Для фаз із кобальтом та нікелем цей склад відповідає їх максимальній розчинності в подвійній сполуці. В системі Ti-Ga-Sn сполуки  $Ti_5Sn_3$  і  $Ti_5Ga_4$  утворюють неперервний ряд твердих розчинів, який на ділянці 0 - ~ 12 % (ат.) Ga є розчином впровадження, при більших вмістах галію – розчином заміщення.

В першій частині *третього розділу* наведено публікації автора за результатами експериментального дослідження фазових рівноваг у п'яти трикомпонентних системах Fe-La-C та Fe-{La,Ce}-{Co,Ni} у всій області концентрацій в широкому діапазоні температур, включаючи інтервал плавлення – кристалізації, та обмежуваних системах {Fe,Co,Ni}-La, а також *assessmenti* по системах Fe-{Ce,Nd}-C, Fe-Mn-Ce. Результати дослідження представлені у вигляді проекцій поверхонь ліквідусу, солідусу, діаграм плавкості, ізотермічних і політермічних перерізів, реакційних схем.

Показано, що система La-Fe відноситься до простого евтектичного типу з формою кривої ліквідусу, яка обумовлює можливість розшарування в



метастабільному стані або його стабілізацію домішками. Цей висновок підтверджено при експериментальному вивченні системи Fe-La-C, в якій спостерігається замкнена область розшарування рідини. Як виходить з *assessments* автора по системах Fe-Ce-C і Fe-Nd-C, в них розшарування рідини не відбувається, що пов'язане з утворенням сполук в системах Fe-Ce і Fe-Nd і «нормальною» конфігурацією ліквідусу.

Знайдено нову бінарну сполуку  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ , встановлено її кристалічну структуру. Встановлено характер і температуру утворення потрійних сполук  $(\text{Co,Fe})_{17}\text{La}_2$ ,  $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$ ,  $\text{Fe}_{11}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$  і  $\text{Fe}_5\text{Mn}_7\text{Ce}$ , а також конфігурацію їх областей гомогенності.

Другу частину розділу присвячено аналізу діаграм стану і термодинамічних властивостей фаз в рядах систем Fe-РЗМ, Co-РЗМ і Fe-Co-РЗМ. Для рядів бінарних систем сформульовано основні закономірності будови діаграм стану. Діаграми стану систем кожного ряду поділено на 6 типів, які визначаються складом і кількістю конгруентних сполук. На основі закономірної зміни діаграм стану вздовж кожного ряду зроблено прогноз діаграм стану систем, досі не побудованих. Для оцінки температур евтектичних і перитектичних рівноваг в системах, діаграми стану яких не побудовані, використано лінійні кореляції температур цих рівноваг у досліджених системах з температурами плавлення РЗМ. Показано, що в деяких випадках краще «працює» кореляція температури рівноваги з порядковим номером РЗМ.

На основі лінійних кореляцій стандартних ентальпій утворення інтерметалідів  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{RCO}_5$ ,  $\text{RCO}_3$  з порядковим номером РЗМ серед великої кількості опублікованих значень зі значним розкидом визначено їх надійніші величини і оцінено значення для інтерметалідів тих РЗМ, для яких такі дані відсутні.

Подібний аналіз виконано для потрійних систем Fe-Co-РЗМ. Сформульовано найбільш типові риси поверхонь солідусу цих систем, оцінено температури найбільш типових інваріантних рівноваг, запропоновано прогноз проєкцій поверхонь солідусу і ліквідусу.

**Четвертий розділ** присвячено загальному аналізу діаграм стану досліджених систем та споріднених. Досліджені системи розділено на два типи: (1) системи з протяжними областями гомогенності або неперервними рядами твердих розчинів фаз на основі подвійних сполук вздовж ізоконцентрати третього компоненту; (2) системи з потрійними сполуками, протяжність фаз на основі подвійних сполук в них незначна. Дисертант вважає, що для систем типу (1) утворення потрійних сполук не є характерним. Навіть у тих випадках, коли про такі сповіщалося в літературі, вони мають протяжні області гомогенності, розташовані вздовж ізоконцентрат, які відповідають подвійним сполукам. Зроблено висновок про



те, що не всі з них можна вважати дійсно потрійними сполуками. Обговорено низку прикладів, коли вони такими не є або можуть не бути. Для вирішення цього питання, на думку автора, необхідні дослідження цих систем при кількох температурах.

Передумовою віднесення системи до типу (1) є відсутність сполук в одній з обмежуючих систем, до типу (2) – утворення сполук в усіх обмежуючих системах.

Показано, що кількість потрійних сполук у системах з кремнієм значно більша, ніж у системах з оловом. В цьому відношенні проаналізовано системи  $M'-M''-Si$  та  $M'-M''-Sn$ , де  $M'$  –  $Ti$  та  $d$ -метал IV-VI групи,  $M''$  –  $d$ -метал від  $Mn$  до  $Cu$ . Показано, кількість потрійних сполук параболічно залежить від кількості валентних електронів  $M''$ , тобто від його акцепторної здатності. Максимальна кількість сполук у системах з оловом 4, з кремнієм – 11. Максимум приходить на  $Co$  та  $Ni$ .

Проаналізовано спосіб і температуру утворення фаз Гейслера  $M'M''_2Sn$  і  $M'M''Sn$  в залежності від кількості валентних електронів  $M''$ . Показано, що фази  $M'M''_2Sn$  в більшості випадків плавляться конгруентно, фазам  $M'M''Sn$  притаманні різні способи утворення – конгруентний, перитектичний, перитектоїдний. Залежності для обох типів сполук параболічні з максимумом для  $Co$  та  $Ni$ .

Одержані в дисертаційній роботі результати мають не лише фундаментальне, але й прикладне значення, оскільки розширюють фундаментальну інформацію про особливості взаємодії компонентів в системах титану та заліза з  $d$ -металами,  $p$ -елементами та РЗМ. Виконаний систематична їх порівняння зі спорідненими системами дає можливість передбачити характер діаграм стану систем, які ще не досліджувалися. Необхідно також відзначити, що результати дисертаційного дослідження є цінним додатковим матеріалом для спеціалістів в галузі фізичної і неорганічної хімії та матеріалознавства.

Узагальнюючи, можна сказати, що Фартушна Ю.В. виконала велику наукову роботу, позбавлену суттєвих недоліків. Але, як і до кожної роботи такого типу, до неї можна зробити ряд зауважень, серед яких хотілося б відмітити наступні:

### Зауваження до дисертації

1. Опис експериментальних методик, їх можливостей і похибок міститься у статтях, а не передує як звичайно розділам дисертаційної роботи, що ускладнює оцінку достовірності одержаних результатів.

2. На рис. 4а автореферату однофазна область рідкої фази має досить складну форму. Незрозуміло, яким чином і з якою точністю встановлений цей експериментальний результат.



3. Розділи дисертації складаються як із опису українською мовою, так і з опублікованих статей українською, англійською та російською мовами, що руйнує цільність викладення та ускладнює сприйняття матеріалу.

4. Перелік статей та тез наводиться у дисертації двічі: на початку перед змістом та наприкінці – у додатку А (при цьому додаток Б відсутній).

5. Підрозділ дисертаційної роботи «практична значимість» містить інформацію про можливість використання отриманих в роботі даних для розробки методів синтезу однофазних полікристалічних і монокристалічних та композиційних матеріалів, проте не містить інформації про приклади синтезу таких матеріалів.

Вказані зауваження не є суттєвими і не знижують високої наукової цінності дисертаційної роботи. Підтвердженням її високого наукового рівня є публікації автора у високореєтингових наукових виданнях (переважно закордонних). Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота **“Фазові рівноваги, структура і властивості сплавів систем титану і заліза з *d*-металами, *p*-елементами і РЗМ”**, за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості і новизни одержаних наукових результатів, їх практичного значення, рівнем публікацій відповідає усім вимогам пп.10 та 13 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 р. (зі змінами від 27.07.2016 р., постанова 567-2016-п) щодо докторських дисертацій, а її автор, **Фартушна Юлія Вікторівна** заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент,  
академік НАН України,  
директор Інституту надтвердих  
матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України,  
доктор хімічних наук, професор



  
В.З. Туркевич

"06" квітня 2021 р.