

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Фартушної Юлії Вікторівни на тему «Фазові рівноваги, структура і властивості сплавів систем титану і заліза з *d*-металами, *p*-елементами і РЗМ», поданої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04–«Фізична хімія»

Актуальність теми дисертації

Залізо і титан є самими затребуваними металами у сучаснім виробництві. Сплави різного функціонального призначення на їх основі широко використовуються в усіх галузях промисловості. Тим не менше, фундаментальна наука і прикладне матеріалознавство відкривають нові аспекти їх застосування. В останні роки були розроблені нові титаномісткі покриття, наноструктуровані термоелектричні матеріали, функціональні біосумісні матеріали медичного призначення, квазікристалічні фази з унікальним комплексом механічних, антифрикційних і теплофізичних властивостей, аморфні сплави, сплави з ефектом пам'яті форми. Особливий інтерес мають нові магнітні матеріали – фази Гейслера, сполуки заліза і рідкісноземельних металів. Тому актуальність дисертаційної роботи Фартушної Ю.В., присвяченої дослідженню діаграм стану, структури і властивостей сплавів сімнадцяти трикомпонентних систем Ti-*d*-метал-{Si,Sn} і {Co,Ni,C}-Fe-РЗМ та чотирьох граничних двокомпонентних систем, не викликає жодного сумніву.

Дана дисертаційна робота пов'язана з тематикою досліджень Відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України і виконувалась в рамках відомчих тем: 0100U006338 “Діаграми стану і термодинаміка багатокомпонентних 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 багатокомпонентних 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 багатокомпонентних 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 багатокомпонентних систем, утворених 3*d*- та 4*d*-металами і алюмінієм з бором, вуглецем, оловом, рідкісноземельними та іншими елементами як наукових засад розробки нових багатокомпонентних матеріалів: композиційних на основі наноламінатів (МАХ-фаз); титан-алюмінідів та інших металідів і багатокомпонентних твердих розчинів як конструкційних та функціональних

матеріалів з особливими властивостями” (2016–2018 рр.); “Дослідження стабільності фаз і фазових перетворень у багатокомпонентних 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” (2019–21 рр., № 0119U100778). Все наведене вище вказує на те, що результати дисертаційного дослідження Фартушної Ю.В. є актуальними і затребуваними.

Оцінка обґрунтованості наукових положень дисертації, висновків, їх достовірність і новизна

Представлені в дисертаційній роботі дослідження виконані на найвищому науковому рівні з використанням сучасних експериментальних та теоретичних методів: мікроструктурного аналізу, скануючої електронної мікроскопії, локального рентгеноспектрального аналізу, диференційного термічного аналізу, рентгенівського фазового аналізу, CALPHAD-методу моделювання фазових рівноваг. Всі наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації базуються на результатах цих досліджень, логічно витікають з них і, таким чином, є узгодженими і достовірними.

Висновки, зроблені в дисертації, відповідають поставленим завданням, вирішення яких дозволило Фартушній Ю.В. одержати ряд нових результатів, які становлять собою наукову новизну дисертації, найвагомішими з яких є:

1. результати експертної оцінки літературних даних щодо фазових співвідношень, термодинамічних властивостей сплавів, кристалічної структури фаз та питань щодо фізичних властивостей сплавів по системах Ti – *d*-метал IV-VIII групи – *p*-елемент (Si, Sn) та два *d*-метали підгрупи заліза – РЗМ;

2. результати систематичного експериментального дослідження фазових рівноваг в трикомпонентних системах Ti–{V, Zr, Co, Ni, Ga}–Sn, Zr–Co–Sn, Ti–{V, Cr}–Si, Fe–{La, Ce, Nd}–C і Fe–{La, Ce}–{Co, Ni} та деяких обмежуючих подвійних в широкому інтервалі концентрацій та температур та побудовані діаграми стану вказаних систем у вигляді проєкцій поверхонь ліквідусу і солідусу, діаграм плавкості, ізотермічних та політермічних перерізів, реакційних схем і результати термодинамічного опису системи Ti-Co-Sn і розрахована діаграма стану;

3. інформація про нові трикомпонентні сполуки Ti_2Ni_2Sn та Ti_5GaSn_2 і двокомпонентну сполуку Ce_5Ni_{19} та їх кристалічну структуру і про кристалічну структуру трикомпонентної сполуки $Zr_5Co_6Sn_{18}$;

4. результати порівняльного аналізу будови діаграм стану систем Co–РЗМ та Co–Fe–РЗМ і прогнозу будови діаграм стану невивчених систем та результати оцінки температури інваріантних рівноваг за участю розплавів;

5. Результати порівняння будови діаграм стану досліджених і споріднених систем та термодинамічної стабільності фаз, розміру атомів *p*-елементів та металохімічних властивостей *d*-металів.

Значимість результатів дисертаційної роботи для науки і практики

Діаграми стану трикомпонентних систем Ti–{V, Zr, Co, Ni, Ga}–Sn, Zr–Co–Sn, Ti–{V, Cr}–Si, Fe–{La, Ce, Nd}–C і Fe–{La, Ce}–{Mn, Co, Ni} та двокомпонентних систем {Fe,Co,Ni}–La і Ce–Ni, дані про структуру і властивості сплавів формують теоретичний

фундамент, необхідний для розробки на їх основі конструкційних і функціональних матеріалів із заданим і керованим комплексом властивостей. Вони дозволяють здійснювати націлений пошук оптимального вмісту основних і допоміжних легуючих компонентів і умови термообробки матеріалів. Отримані дані поповнюють бази даних по фазовим рівновагам і можуть бути використані в довідкових виданнях з діаграм стану. Отримані результати являють собою надійні дані про способи утворення фаз вивчених систем, про концентраційні і температурні інтервали їх існування, що є необхідним довідковим матеріалом для розробки методів і технологічних умов синтезу монокристалічних, полікристалічних і композиційних матеріалів з метою вивчення фізичних, хімічних властивостей і пошуку областей застосування нових матеріалів на їх основі. Визначені умови одержання таких матеріалів стануть підґрунтям для розробки технологій їх промислового виробництва.

Повнота викладу основних результатів дисертації

За матеріалами дисертації опубліковано 45 друкованих праць, в тому числі 17 статей у періодичних виданнях 1-го та 2-го квартилі, 22 тези доповідей, представлених на міжнародних наукових конференціях. Вимоги до повноти публікацій та апробації результатів дисертації Фартушної Ю.В. виконані в повному обсязі.

Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів – трьох розділів, які представлені переважно публікаціями автора, і розділу загального обговорення, а також висновків та списку цитованої літератури. Огляд літератури по системам, опис експериментальних методик та отримані результати представлені в публікаціях автора. Роботу викладено на 518 сторінках, вона включає 182 рисунка та 116 таблиць. Список використаних літературних джерел містить 308 найменувань.

Вступ дисертації достатньо повно розкриває сутність та сучасний стан досліджень, що присвячені фазовим рівновагам, структурі і властивостям сплавів систем титану і заліза з *d*-металами, *p*-елементами і РЗМ. Автором обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета роботи, об'єкт, предмет, задачі та методи досліджень, сформульовано наукову новизну, визначено практичну цінність результатів роботи, наведено особистий внесок здобувача та апробацію результатів досліджень, публікації за темою дисертації та структуру роботи.

У першому розділі, представленому переважно публікаціями автора, наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у трикомпонентних системах Ti–V–Si, Ti–Cr–Si, Ti–Zr–Sn і Ti–V–Sn та результати експертного аналізу фазових співвідношень у системах Ti–Nb–Si. За результатами цих досліджень для зазначених систем побудовано діаграми стану у вигляді проєкцій поверхонь ліквідусу, солідусу, діаграм плавкості, ізотермічних і політермічних перерізів, реакційних схем. Показано, що тугоплавкі конгруентні сполуки Ti_5Si_3 і V_5Si_3 утворюють евтектику, яка є квазібінарною. Встановлено, що ізоструктурні сполуки Ti_5Sn_3 і Zr_5Sn_{3+x} утворюють неперервний ряд твердих розчинів $(Ti,Zr)_5Sn_{3+x}$ при температурі солідусу та $(Ti,Zr)_5Sn_3$ при 1000 °С. Встановлено, що

кремній стабілізує фазу Лавеса $TiCr_2$, яка в бінарній системі $Ti-Cr$ утворюється в твердому стані, а в потрійній знаходиться в рівновазі з рідиною.

У другому розділі, представленому переважно публікаціями автора, наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у трикомпонентних системах $Ti-Co-Sn$, $Ti-Ni-Sn$, $Ti-Ga-Sn$ і $Zr-Co-Sn$. За результатами цих досліджень для зазначених систем побудовано діаграми стану у вигляді проєкцій поверхонь ліквідусу, солідусу, діаграм плавкості, ізотермічних і політермічних перерізів, реакційних схем. Встановлено існування нових трикомпонентних сполук Ti_2Ni_2Sn та Ti_5GaSn_2 і визначено їх кристалічну структуру. Показано, що структури евтектик системи $Ti-Co-Sn$ дуже тонкі, деякі – нанорозмірні, що робить їх перспективними для застосування, зокрема, як поглиначів водню. Методом DFT розраховано ентальпії утворення трикомпонентних сполук системи $Ti-Ni-Sn$. Отримані дані разом з експериментальною інформацією використано для термодинамічного опису системи в рамках CALPHAD-методу. Показано, що сполуки Ti_5Sn_3 і Ti_5Ga_4 утворюють неперервний ряд твердих розчинів як при температурах солідусу, так і при $1300\text{ }^\circ\text{C}$. До впорядкування (Ti_5Sn_3) при складі Ti_5GaSn_3 (структура типу Hf_5CuSn_3) область гомогенності утворюється шляхом зайняття атомами Ga вакантних $2b$ -позиції ґратки Ti_5Sn_3 . Додавання атомів Ga до Ti_5GaSn_3 призводить до заміщення ними атомів Sn в позиціях $6g$. Структура типу Hf_5CuSn_3 , таким чином, з одного боку є заповненим варіантом структури типу Mn_5Si_3 , з іншого – впорядкованим варіантом структури типу Ti_5Ga_4 , тобто є одночасно фазою впровадження (до $\sim 12\%$ Ga) і заміщення.

У третьому розділі, представленому як публікаціями автора, так і текстовою частиною, наведено результати вивчення фазових рівноваг у трикомпонентних системах $Fe-La-C$, $Fe-Ce-Mn$, $Fe-La-Co$, $Fe-Ce-Co$, $Fe-La-Ni$, $Fe-Ce-Ni$, а також обмежуваних системах $Fe-La$, $Co-La$, $Ni-La$ і $Ce-Ni$ та результати експертного аналізу фазових співвідношень і у системах $Fe-Ce-C$, $Fe-Nd-C$. За результатами цих досліджень для зазначених систем побудовано діаграми стану, для трикомпонентних систем – у вигляді проєкцій поверхонь ліквідусу, солідусу, діаграм плавкості, ізотермічних і політермічних перерізів і реакційних схем.

Уточнено температури і склад евтектик в трьох двокомпонентних системах $\{Fe,Co,Ni\}-La$. Показано, що система $La-Fe$ відноситься до простого евтектичного типу. Знайдено нову двокомпонентну сполуку Ce_5Ni_{19} , встановлено її кристалічну структуру. Встановлено характер і температуру утворення потрійних сполук $(Co,Fe)_{17}La_2$, $La_{3.67}FeC_6$, $Fe_{11}Mn_6Ce_2$ і Fe_5Mn_7Ce , а також конфігурацію їх областей гомогенності. В системі $Ce-Fe-Co$ встановлено утворення двох неперервних твердих розчинів $Ce_2(Co,Fe)_{17}$ і $Ce(Co,Fe)_2$.

За результатами аналізу будови діаграм стану двокомпонентних систем $Fe-P3M$ і $Co-P3M$ показано, що вони змінюються закономірно вздовж ряду P3M. Із використанням лінійних кореляцій між температурами однотипних інваріантних рівноваг та атомним номером або температурою плавлення P3M оцінено температури рівноваг за участю фаз Pm і Tm. Встановлено основні закономірності будови діаграм стану систем $Fe-Co-P3M$, на основі яких зроблено прогноз будови діаграм стану невивчених систем ряду. Із застосуванням лінійних кореляцій температури інваріантних рівноваг з температурою плавлення P3M оцінено температури найбільш типових рівноваг у недосліджених системах.

У четвертому розділі проведено порівняльний аналіз досліджених і споріднених систем. Всі досліджені системи поділено на дві групи: системи з протяжними областями гомогенності (або неперервними рядами твердих розчинів) фаз на основі бінарних сполук, які визначають характер діаграм стану, і системи з утворенням трикомпонентних сполук. Було показано, що для систем першої групи характерні широкі області гомогенності фаз на основі подвійних сполук (за умови ізоструктурності подвійних фаз двох обмежуючих систем – неперервні ряди твердих розчинів), які розташовані вздовж ізоконцентрат p -елементів ($Ti-M^{IV-VI}-p$ -елемент), титану ($Ti-Sn-Ga$), РЗМ ($Fe-M^{VII,VIII}-РЗМ$). Зроблено висновок, що не всі фази, які в оригінальних роботах названо потрійними сполуками, такими є в дійсності. Обговорено причини можливих помилок в інтерпретації цих фаз. Зроблено висновок, що максимальна кількість потрійних сполук у системах $Ti-M^{VII,VIII,lb}-\{Si,Sn\}$ приходить на системи з кобальтом і нікелем, що узгоджується з кількістю валентних електронів. Показано, що кількість сполук у системах з кремнієм більша, ніж з оловом, що пояснюється більшою різницею металохімічних властивостей компонентів у системах з кремнієм, ніж з оловом. Також встановлено, що кількість потрійних сполук залежить від кількості валентних електронів d -металів параболічно, при цьому максимальна кількість сполук приходить на системи з кобальтом і нікелем.

Зауваження по дисертаційній роботі

До змісту дисертаційної роботи та її автореферату можна зробити такі зауваження:

1. Пункт 1 наукової новизни не містить інформацію про отримані результати.
2. Назва таблиці 1.1 «Літературні відомості щодо будови діаграм стану систем ...» не відповідає її дійсному вмісту, який стосується інформації про досліджені ділянки діаграм стану. Теж саме стосується табл. 2.1 і 3.1.
3. На стор. 14 дисертації вказано, що на підставі даних з табл. 1.1 обрані системи для досліджень. Але не пояснено, якими були критерії відбору. Більше того, система $Ti-Nb-Si$, представлена на стор. 14 як та, що обрана для досліджень, а в тексті дисертації і авторефераті описана за результатами сукупності літературних даних.
4. На стор. 7 автореферату у другому абзаці вказано «При температурах солідусу чотири тверді фази беруть участь у рівновагах ...». Як це відповідає правилу фаз Гіббса?
5. У другому розділі представлені результати досліджень для системи $Zr-Co-Sn$, яка формально не підпадає під тему дисертаційної роботи, адже не містить ні титану, ні заліза. Нажаль, пояснення цьому не надано.
6. На стор. 12 автореферату вказано, що фаза τ_3 утворюється за перитектичною реакцією. Необхідно пояснити, чому вона не має області первинної кристалізації на рис. 12 автореферату і на рис. 7 стор. 117 дисертації.
7. На стор. 17 автореферату і у висновку 2 робиться хибне твердження про стабілізацію розплаву $Fe-La$ домішками вуглецю. Хибність цього твердження видно з рис. 18 автореферату (або рис. 5а на стор. 177 дисертації), де показана область рівноважного розшарування розплавів системи $La-Fe-C$.
8. Дві з трьох представлених на рис. 3.15 кореляційних залежностей мають занадто малий коефіцієнт кореляції (0,47541 і 0,38117). Тому, вважаю недоцільним їх

використання для прогнозування будь яких властивостей фаз і пов'язаних з ними фазових рівноваг.

9. На стор. 422 обговорюється «внесок потрійної взаємодії компонентів в загальну енергію взаємодії». Незрозуміло, що таке «загальна енергія взаємодії». З формальної точки зору, внесок потрійної взаємодії можливий в енергію нестехіометричної фази з числом компонентів три і більше.

10. Фраза на стор. 435 «Отже, не всі фази, названі потрійними сполуками в оригінальних роботах, можуть таким в дійсності не бути» є оксюморonom.

11. Дисертаційна робота і автореферат містять деякі неточності і технічні помилки. Наприклад: у вступі на стор. 12 вказано, що список використаних літературних джерел містить 783 найменування, дійсна цифра становить 308; на стор. 7 автореферату є ізохцентрати, вказані як 10Si і 50Ti; при позначенні систем і фаз за допомогою символів хімічних елементів не додержується якийсь єдиний підхід; на рис. 4, 9, 16, 33 автореферату і рис. 4.2–4.7 важко прочитати надписи та позначення; діаграми стану систем Zr–Si і V–Si (рис. 4.2) наведені у «перевернутому» вигляді.

Зроблені зауваження не зменшують наукової цінності великого, цікавого і корисного дослідження.

Відповідність роботи вимогам, що ставляться до дисертацій

За ознаками актуальності теми дисертації, ступеню обґрунтованості наукових положень, висновків, їх достовірності і новизни, значення результатів роботи для науки і практики, достатньої повноти опублікованих основних результатів виконаної роботи дисертація Ю.В. Фартушної відповідає вимогам до докторських дисертацій. Положення і результати докторської дисертації не містять даних з її кандидатської дисертації.

Висновки про наукову роботу в цілому

На підставі викладеного вище можна зробити висновок, що представлена дисертаційна робота в цілому відповідає паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія та вимогам п.п. 9, 10, 12 Постанови Кабінету міністрів України № 567 від 24.04.2013 р «Про затвердження Порядку присудження наукових ступенів» зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016, № 943 від 20.11.2019, № 607 від 15.07.2020, що надаються до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук, а її автор Фартушна Юлія Вікторівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Проректор з наукової роботи,
управління розвитком та міжнародних
зв'язків Донбаської державної
машинобудівної академії,
доктор хімічних наук, професор



М.А.Турчанін