

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу *Фартушної Юлії Вікторівни*
«Фазові рівноваги, структура і властивості сплавів систем титану і
заліза з d-металами, р-елементами і РЗМ», що подана на здобуття
наукового ступеня доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Розробка нових та вдосконалення існуючих технологій ґрунтується на результатах фундаментальних наукових досліджень. Значна роль при цьому належить діаграмам фазових рівноваг, що містять важливу інформацію про характер взаємодії компонентів системи та фазові перетворення в температурно-концентраційному інтервалі. Діаграми стану є необхідною інформаційною основою, яку використовують науковці та технологи при розробці нових матеріалів із заданими експлуатаційними характеристиками.

Потрібно відмітити, що титан є основою багатьох конструкційних та функціональних матеріалів. Жароміцні титанові сплави відіграють помітну роль у аерокосмічній, автомобілебудівній та хімічній промисловості. Багатокомпонентні сплави на основі системи Ti-Sn мають практичне застосування у якості кісткових імплантатів та матеріалів зубних коронок. Важливе практичне значення мають фази Гайслера та напів-Гайслера у системах Ti-M-Sn, де M - Co, Ni, Fe. Сплави на основі перехідних металів (ПМ) та рідкісноземельних металів (РЗМ) широко використовуються для зберігання водню, а сполуки ПМ та РЗМ є перспективними для виробництва магнітом'яких матеріалів та потужних постійних магнітів.

Властивості сплавів тісно пов'язані з їх хімічним і фазовим складом, структурою та термодинамічними властивостями фаз, а також із фазовими перетвореннями при зміні складу та температури. Ця інформація дозволяє оцінити перспективність їх промислового використання та запропонувати оптимальні умови виробництва та експлуатації. Тому дисертаційна робота Фартушної Ю.В., котра присвячена побудові діаграм стану у шістнадцяти 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}-{Mn, Co, Ni}, уточненню температури і складу евтектик в двокомпонентних системах {Fe,Co,Ni}-La, встановленню загальних закономірностей будови діаграм стану Fe-РЗМ, Co-РЗМ та Fe-Co-РЗМ з метою прогнозу будови діаграм стану невивчених є безперечно **актуальною**. Можна відмітити, що дисертаційну роботу виконано в рамках відомчих тем відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України: 0103U005196, 0100U006338, 0110U002347, 0113U000310, 0116U003506 та 0119U100778.

Обґрунтованість та достовірність наукових результатів і висновків, отриманих в дисертації Фартушної Ю.В., підтверджені їх коректністю,

детальним аналізом та високим рівнем взаємоузгодженості великого обсягу експериментальних даних, побудованих діаграм стану, проекцій поверхонь ліквідусу та солідусу, запропонованих схем фазових перетворень за участі рідкої та твердих фаз. Експериментальні дослідження було здійснено з використанням комплексу взаємодоповнюючих, сучасних фізико-хімічних методів дослідження та доповнено CALPHAD-моделюванням. Одночасне використання цих методів і одержані за їх допомогою узгоджені дані, які не суперечать відомим теоретичним концепціям і підходам, вказують на достовірність одержаних результатів, які детально обговорювалися на профільних наукових міжнародних конференціях (22 тези доповідей). Також отримані результати пройшли детальне рецензування при оформленні публікацій у фахових високореєтингових наукових виданнях (17 статей у рецензованих журналах 1-го та 2-го квартилів та 6 у наукових журналах).

Практична цінність роботи обумовлена великим масивом коректних та достовірних експериментальних даних стосовно характеру фазових рівноваг, фазових перетворень та термодинамічної стабільності фаз в широкому температурно-концентраційному інтервалі в досліджених бінарних та трикомпонентних системах. Отримані експериментальні та модельні дані, а також результати їх аналізу та узагальнення, є дуже важливим довідниковим матеріалом для розробки та вдосконалення конструкційних та функціональних матеріалів, оскільки дозволяють ціленаправлено вибирати оптимальний хімічний склад та умови отримання сплавів на основі досліджених систем.

Загальні дані про структуру роботи.

У *вступі* обґрунтовано актуальність роботи та її зв'язок із науковими темами, окреслено мету і завдання дослідження, визначено наукову новизну одержаних результатів та їхнє практичне значення, зазначено особистий внесок здобувача, а також наведено інформацію про публікацію результатів дослідження в наукових виданнях та апробацію на міжнародних конференціях.

У *першому розділі* наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у трикомпонентних системах $\text{Ti}-\{\text{V}, \text{Cr}\}-\text{Si}$ і $\text{Ti}-\{\text{Zr}, \text{V}\}-\text{Sn}$. Підсистему $\text{Ti}-\text{Ti}_5\text{Si}_3-\text{V}_5\text{Si}_3-\text{V}$ досліджено в інтервалі плавлення-кристалізації та в твердому стані при 1300, 1200 та 900 °C. Також побудовано ізотермічні перерізи при цих температурах. Показано, що в рівновагах на поверхні солідусу в досліджуваній концентраційній області даної системи беруть участь наступні фази: Ti_5Si_3 , ($\beta\text{Ti}, \text{V}$), V_3Si та V_5Si_3 . Встановлено, що тугоплавкі сполуки Ti_5Si_3 та V_5Si_3 утворюють квазібінарну евтектику, яка триангулює систему $\text{Ti}-\text{V}-\text{Si}$.

Побудовано проекції поверхонь ліквідусу, солідусу, діаграми плавкості та ізотермічні перерізи при 1450 та 1550 °C для системи $\text{Ti}-\text{Cr}-\text{Si}$. Також отримано дані для політермічних перерізів при ізоконцентрах 10Si та 50Ti. Експериментально доведено, що кремній стабілізує фазу Лавеса TiCr_2 , яка у бінарній системі утворюється у твердому стані, в у потрібній системі $\text{Ti}-\text{Cr}-\text{Si}$ плавиться конгруентно.

Дослідження, здійснені вздовж політермічного розрізу $\text{TiSn}_3\text{-V}$, дозволили скорегувати поверхні солідусу і ліквідусу у потрійній системі Ti-V-Sn , оскільки літературні дані містили неузгодженості. У випадку системи Ti-Zr-Sn проекції поверхонь солідусу, ліквідусу та ізотермічний переріз при 1000°C здійснено по всій концентраційній області. Отримана інформація дозволила уточнити область первинної кристалізації $(\text{Ti,Zr})_5\text{Sn}_{3+x}$, а також положення вершин трифазних областей $\text{Ti}_3\text{Sn} + \text{Ti}_2\text{Sn} + (\text{Ti,Zr})_5\text{Sn}_3$ та $(\beta\text{Zr},\beta\text{Ti}) + \text{Zr}_4\text{Sn} + (\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$.

У *другому розділі* наведено результати дослідження фазових рівноваг у трикомпонентних системах $\text{Ti}\{-\text{Co, Ni, Ga}\}\text{-Sn}$ і Zr-Co-Sn . Для систем Ti-Co-Sn та Ti-Ni-Sn проекції поверхонь солідусу, ліквідусу і діаграми плавкості вивчено по всій концентраційній області. У випадку Ti-Ni-Sn додатково було побудовано ізотермічні перерізи при $500, 900, 1050$ та 1100°C . Показано, що сполука TiCo_2Sn плавиться конгруентно. Також було встановлено, що структури евтектик системи Ti-Co-Sn у деяких випадках є нанорозмірними, особливо за участі сполуки Ti_3Sn , що робить їх перспективними для застосувань у якості поглиначів водню. Знайдено нову сполуку $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ та встановлено її кристалічну структуру. Отримані експериментальні дані дозволили встановити, що TiNi_2Sn плавиться конгруентно, а TiNiSn і $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ утворюються за перитектичними реакціями.

Для того, щоб здійснити аналіз конфігурації областей гомогенності фаз між двома сполуками, одна з яких має незаповнені $2b$ позиції в решітці (Ti_5Sn_3) , друга – заповнені (Ti_5Ga_4) , було досліджено фазові рівноваги у системі Ti-Ga-Sn . Можна відмітити, що діаграма стану для цієї системи у літературі відсутня, тому проекції поверхонь ліквідусу, солідусу та ізотермічний переріз при 1300°C було отримано вперше. Було знайдено нову потрійну сполуку Ti_5GaSn_2 та встановлено її кристалічну структуру та область гомогенності. Показано, що сполуки Ti_5Sn_3 та Ti_5Ga_4 утворюють між собою неперервний ряд твердих розчинів як при температурах солідусу, так і при 1300°C . При вмісті галію до $12 \text{ ат.}\%$ $\text{Ti}_5(\text{Sn, Ga})_{3-4}$ є фазою впровадження, а при більшому – фазою заміщення.

При дослідженні фазових рівноваг у системі Zr-Co-Sn визначено кристалічну структуру потрійної сполуки $\text{Zr}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$, показано, що серед бінарних сполук фаза Лавеса ZrCo_2 має найширшу область гомогенності при температурі солідусу, і розчиняє до $14,5 \%$ Sn . Встановлено, що сполуки ZrCo_2Sn та ZrCoSn плавляться конгруентно, а $\text{Zr}_6\text{Co}_{1,65}\text{Sn}_{1,35}$, $\text{Zr}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$ утворюються за перитектичними реакціями.

У *третьому розділі* приведені результати дослідження фазових рівноваг у системах $\text{Fe}\{-\text{La, Ce}\}\text{-C}$ і $\text{Fe}\{-\text{La, Ce, Nd}\}\text{-}\{\text{Co, Ni}\}$, а також в обмежуючих системах $\{\text{Fe,Co,Ni}\}\text{-La}$.

Уточнено вигляд діаграми системи La-Fe , про яку у літературі містилася суперечлива інформація. На основі форми кривої ліквідусу вказано про можливість розшарування рідини в метастабільному стані та стабілізації L-L розшарування домішками. Це було пізніше підтверджено експериментально при дослідженні системи La-Fe-C , де утворюється замкнутий купол незмішуваності у рідкому стані.

Для систем La-Co, La-Ni уточнено діаграми стану та вирішено суперечності щодо температури інваріантних рівноваг та складу евтектик. В бінарній системі Ce-Ni було знайдено нову сполуку $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$, яка утворюється за перитектичною реакцією, та визначено її кристалічну структуру.

Для систем La-Co-Fe, La-Fe-Ni, Ce-Co-Fe та Ce-Fe-Ni побудовано проекції поверхонь ліквідусу і солідусу, ізотермічні перерізи при декількох температурах. Підтверджено існування потрійної сполуки $(\text{Co,Fe})_{17}\text{La}_2$, що утворюється за перитектичною реакцією. Уточнено концентраційний діапазон її області гомогенності. Встановлено, що ізостехіометричні сполуки $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ та фази Лавеса Fe_2Ce , Co_2Ce утворюють неперервні ряди твердих розчинів $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ та $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$. У системі Ce-Fe-Ni ізоструктурні фази Лавеса Fe_2Ce і Ni_2Ce теж утворюють неперервний ряд твердих розчинів $\text{Ce}(\text{Ni,Fe})_2$.

Також у третьому розділі проведено аналіз будови та сформульовано основні закономірності діаграм стану систем Fe-РЗМ, Co-РЗМ та Fe-Co-РЗМ, використовуючи наявні літературні дані. Це дало змогу зробити прогноз будови діаграм невивчених бінарних та потрійних систем Fe та Co з РЗМ.

Четвертий розділ присвячено порівняльному аналізу досліджених та споріднених систем. Проведений аналіз дозволив їх поділити на дві групи. До першої відносяться системи Ti-M^{IV-VI}-p-елемент, Fe-M^{VIII}-РЗМ та Ti-Sn-Ga з протяжними областями гомогенності фаз на основі бінарних сполук. До другої групи відносять системи із потрійними сполуками Ti-M^{VIII}-Sn, Zr-Co-Sn. Також у цьому розділі детально обговорюється необхідність перевірки літературних даних, що говорять про існування потрійних сполук у системах першої групи, оскільки вони можуть бути стабільними продовженнями метастабільних при температурі солідусу фаз на основі бінарних сполук.

На основі металохімічних властивостей, розмірного фактору, електронної будови компонентів здійснено аналіз формування потрійних інтерметалічних сполук у системах Ti-M^{VII,VIII,lb}-{Si,Sn}. Показано взаємозв'язок температури утворення фаз Гайслера та напів-Гайслера у даних системах та кількості валентних електронів металу M^{VII,VIII,lb}.

Наукова новизна роботи.

Фартушною Ю.В. отримано великий масив експериментальних даних, який доповнює, уточнює та розширює концентраційні та температурні інтервали фазових рівноваг в шістнадцяти трикомпонентних системах та деяких обмежуючих подвійних. Здійснено їх детальний, систематичний аналіз та обговорення, побудовано проекції поверхонь ліквідусу і солідусу, діаграми плавкості, ізотермічні та політермічні перерізи, реакційні схеми. Побудова діаграми стану для системи Ti-Ga-Sn була здійснена **вперше**.

Автором **вперше** знайдено нові потрійні $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$, Ti_5GaSn_2 та подвійну $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ сполуки, а також встановлено їх кристалічну структуру та кристалічну структуру сполуки $\text{Zr}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$. **Вперше** встановлено характер і температуру утворення потрійних сполук: TiCo_2Sn , TiNi_2Sn , ZrCo_2Sn , ZrCoSn , Ti_5GaSn_2 ,

$Zr_6Co_{1,65}Sn_{1,35}$, $Zr_5Co_6Sn_{18}$, $TiNiSn$, Ti_2Ni_2Sn , $(Co,Fe)_{17}La_2$, $La_{3,67}FeC_6$, $Fe_{11}Mn_6Ce_2$ і Fe_5Mn_7Ce . Також визначено конфігурацію областей гомогенності цих потрійних сполук. **Вперше** виконано порівняльний аналіз будови та закономірностей діаграм стану систем Fe-РЗМ, Co-РЗМ та Fe-Co-РЗМ. Зроблено прогноз характеру взаємодії та будову діаграм стану невивчених систем Fe-РЗМ-Co. **Вперше** розраховано ентальпію утворення потрійних сполук Ti_5GaSn_2 , $TiNi_2Sn$, $TiNi_2Sn$ Ti_2Ni_2Sn та Ti_5NiSn_3 .

До дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження:

1. Зважаючи на великий обсяг матеріалу, до кожного розділу дисертації слід було б подати узагальнення, що акцентують увагу на спірних (по відношенню до літературних даних) та складних питаннях, що виникли при інтерпретації та аналізі експериментальних даних.
2. У роботі вказується, що відсутність розшарування у рідкому стані для систем Ce-Fe-C, Fe-Nd-C, на відміну від системи La-Fe-C, обумовлена формою кривої ліквідусу відповідних подвійних систем Ce-Fe, Fe-Nd та La-Fe. Який вплив мають термодинамічні властивості відповідних бінарних розплавів на появу області незмішуваності у рідині?
3. У роботі встановлено, що кремній стабілізує фазу Лавеса $TiCr_2$. Яка природа стабілізації цієї фази? Чи є приклади стабілізації інших фаз Лавеса у літературі?
4. При обговоренні причини різної кількості потрійних сполук у системах Ti-M-Si та Ti-M-Sn (M – Mn, Fe, Co, Ni, Cu) згадується розмірний фактор. Слід було навести значення атомних радіусів відповідних компонентів.
5. Чому термодинамічне моделювання було виконано тільки для системи Ti-Ni-Sn?
6. Досліджені системи поділено на два типи за слабкою та помітною потрійною взаємодією компонентів, що проявляється у відсутності або утворенні потрійних сполук. Як це узгоджується з наявними термодинамічними властивостями сплавів відповідних систем у твердому та рідкому станах?
7. У таблицях 3.6 та 3.11 слід було навести довірчі інтервали для коефіцієнтів кореляційних поліномів “температура рівноваги - температура плавлення РЗМ”

Дисертаційна робота та автореферат *оформлені належним чином*, матеріал викладено чітко і ясно, ілюстрації виконані на належному рівні. Проте слід відмітити деякі неточності: в авторефераті для розділення цілої та дробової частини чисел використовується і крапка (як наприклад у таблиці 1, ст.14, четвертому висновку, ст.30), і кома, до рис.3.2 (дисертація, ст. 382) слід було додати опис - якому РЗМ відповідають наведені дані температур плавлення відповідних бінарних інтерметалідів, також відсутній опис позначень до рис. 3.6 (дисертація, ст. 409).

В цілому, текст дисертаційної роботи свідчить про високий науковий рівень автора дисертаційної роботи: як експериментальний, так і теоретичний. Зазначені зауваження не мають принципового значення і не зменшують

загальної позитивної оцінки ґрунтовної, великої та практично корисної роботи.

Необхідно відмітити, що основні положення дисертації Фартушної Ю.В. в повній мірі відображені у змісті автореферату.

Заключна оцінка дисертаційної роботи. На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Фартушної Ю.В. є завершеним науковим дослідженням. Робота містить нові науково обґрунтовані результати, які у сукупності є важливими для розвитку фізичної хімії, металургії та матеріалознавства. За актуальністю теми, обсягом експериментального матеріалу, глибиною його осмислення та інтерпретації, науковою новизною, теоретичним і практичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю висновків, якістю оформлення робота повністю відповідає вимогам 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. зі змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р», а дисертант – **Фартушна Юлія Вікторівна** – заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент
доцент кафедри фізичної хімії
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
д.х.н., доцент

Роїк О.С.

Підпис д.х.н., доцента Роїка О.С. засвідчую.
Вчений секретар науково-дослідної частини
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
к.ф.н., доцент



Караульна Н.В.