

ВІДГУК офіційного опонента

на дисертаційну роботу Бондаря Анатолія Адольфовича

“Діаграми стану систем, утворених d -елементами III-ої та IV-ої груп, як наукова основа розробки матеріалів з високою питомою міцністю в широкому температурному інтервалі”, подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Діаграми стану (діаграми фазових рівноваг) у зручній графічній формі показують фазовий склад сплаву в залежності від складу, температури, тиску тощо. Їх будують для рівноважного стану (остаточний стан). Часто цього стану можна досягнути тільки при дуже малих швидкостях охолодження або тривалому нагріванні (до 1000 годин і більше). Для визначення параметрів рівноважного стану застосовується велика кількість фізико-хімічних методів дослідження, дані яких об'єднуються шляхом складних теоретичних узагальнень і результатом стає графічний образ – діаграма стану. Побудова діаграм стану є актуальною задачею сучасної фізичної хімії, матеріалознавства, металургії і споріднених з ними областей знань, бо вони є науковим підґрунтям для отримання нових матеріалів з наперед прогнозованими властивостями. Тому **актуальність** теми дисертаційної роботи не викликає сумнівів.

На сьогодні досить гостро постало питання підвищення споживчої якості жароміцних матеріалів при бажаному здешевленні технології їх отримання. Цю проблему можна вирішити за рахунок створення нових інтерметалідних сплавів на основі алюмінідів титану та заліза, або за рахунок суттєвого вдосконалення відомих титаноматричних композитів, які широко відомі як конструкційні жароміцні та достатньо жаростійкі матеріали. В основному це відбувається за рахунок їх легування, наприклад, сплавів на основі γ -TiAl ніобієм та хромом. Відомо, що малі добавки вуглецю також підвищують жароміцність матеріалів цього типу, не збільшуючи суттєво їх крихкість. Сплави досліджених систем, як видно з дисертаційної роботи, мають пряме відношення до розробки і виробництва жароміцних матеріалів, зокрема, для виготовлення деталей генераторів та двигунів. Отримання таких виробів можливе тільки за умов використання новітніх металургійних технологій, які не можливі без досконалого знання відповідних діаграм стану і вичерпного набору параметрів термодинамічної стабільності кожної фази (тобто, термодинамічного опису відповідних систем). Такі технології на базі сучасних наукових даних і знань забезпечують високу й сталу якість отримуваних виробів за рахунок оптимальних металургійних та інших параметрів їх створення. З вищесказаного випливає **наукова цінність роботи**.

Відсутність діаграм стану, або їх недосконалість (особливо для потрійних систем) значно стримує процеси вдосконалення існуючих та розробки нових матеріалів. У цьому випадку науковці та спеціалісти-практики змушені використовувати старий і малоефективний метод проб та похибок, який неможливо пристосувати до новітніх технологій. Застосування цього методу

суттєво знижує потенційні можливості отриманих матеріалів і погіршує службові характеристики кінцевих виробів.

Таким чином, **мета і задачі дослідження**, поставлені своєчасно і спрямовані на подальший розвиток матеріалознавства і наукової основи цих дисциплін – **фізичної хімії**. Для досягнення поставленої мети автор (у ході виконання роботи) вирішив низку досить складних в експериментальному і теоретичному плані завдань. Особливо слід відмітити **великий масив експериментальних результатів, суттєві теоретичні здобутки і вдале застосування розрахункових методів**. До здобутків роботи також слід віднести гармонійне поєднання теоретичних, розрахункових і експериментальних методів.

Автором застосована низка **сучасних методів дослідження**: рентгенівський фазовий аналіз; скануюча (растрова) електронна мікроскопія із локальним рентгеноспектральним аналізом (включаючи ще мало відомий метод сегрегаційного аналізу) та зворотною дифракцією електронів Кікучі; пірометричні вимірювання температур початку плавлення сплавів методом Пірані-Альтертума; диференційний термічний аналіз та диференційна скануюча калориметрія; ядерний магнітний резонанс ізотопів ^{11}B ; ізопериболічна калориметрія розчинення; вимірювання мікротвердості фаз за Віккерсом при кімнатній температурі та твердості сплавів за Віккерсом від кімнатної температури до 800–900 °C у вакуумі; визначення механічних характеристик матеріалів за результатами випробовувань на стиск від кімнатної температури до 800 °C і на згин при кімнатній температурі.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше побудовано діаграми стану потрійних системах Al-Fe-Ta, Al-Ta-Ti, Al-C-Ti, Al-B-Ti, B-Nb-Ti та B-Mo-Ti при високих температурах, які включають інтервал плавлення сплавів, у повному інтервалі концентрацій, а для потрійних систем B-Si-Ti, B-Ge-Ti, B-Sn-Ti та B-Ti-V – у багатих на титан областях.

2. Вперше розроблено термодинамічні моделі фаз потрійних систем Al-Fe-Ta, Al-Ta-Ti, Al-B-Ti, Al-C-Ti, B-Nb-Ti та B-Mo-Ti оптимізацією термодинамічних параметрів з використанням власних і запозичених з літератури експериментальних результатів.

3. Вперше описані і класифіковані всі можливі інваріантні рівноваги у подвійних і потрійних системах, які є наслідком існування моноваріантних перетворень другого чи більш високого роду (неперервних перетворень), і запропоновано спосіб їх представлення у реакційних схемах за Шайлем.

4. Знайдено нові тернарні сполуки $\text{O-Ti}_{2,17}\text{Ta}_{0,77}\text{Al}_{1,06}$ і $\text{Ti}_6\text{Ge}_2\text{V}$ структурних типів NaHg і Fe_2P . Встановлено температурно-концентраційні області їх стабільності і зроблено оцінку можливих сфер застосування.

Практичне значення одержаних результатів:

- Отримані термодинамічні описи систем Al-Nb-Ti, Al-Ta-Ti, Al-Cr-Ti і Al-C-Ti, які адекватно відтворюють експериментальні дані по фазових рівновагах, фазових перетвореннях і термодинамічних властивостях, являються

базовою науковою інформацією для розробки багатоконпонентних сплавів на основі γ -TiAl, удосконалення їх складу і технології виробництва.

- Встановлений на прикладі сплавів систем Al-Nb-Ti і Al-Ta-Ti характер взаємозв'язку між співвідношенням вмісту титану та алюмінію у сплавах на основі γ -TiAl і оптимальним вмістом легуючих β -стабілізаторів (d-металів V-VIII груп), з одного боку, і структурою сплавів та їх фізико-механічними властивостями, з другого, буде використано для оптимізації вмісту алюмінію в залежності від вмісту β -стабілізаторів у складно легованих сплавах.

- Дані про концентраційні межі існування гетерогенних областей у сплавах, що містять подвійні або потрійні алюмініди γ , α_2 і β в потрійних системах в залежності від температури, і дані по температурах фазових перетворень будуть використані безпосередньо для визначення складу сплавів і режимів їх термообробки при конструюванні титан-алюмінідних сплавів.

- Виявлені в роботі області складів сплавів, у яких реалізується дисперсна структура двофазної титан-боридної та трифазної титан-силіцидо-боридної евтектик, і дані про вплив легуючих добавок (алюмінію, кремнію, германію, олова, ванадію, ніобію або молібдену) відкривають шлях до науково обґрунтованого вибору як самих легуючих елементів, так і їх вмісту для оптимізації механічних властивостей (міцності, жароміцності та пластичності) і підвищення робочих температур титанових *in-situ* композитів до ~ 650 °С.

- Побудовані діаграми стану і результати досліджень структури та фізико-механічних властивостей сплавів будуть включені в довідники та бази даних і використані як наукова основа для розробки нових жароміцних титан-алюмінідних матеріалів, титан-матричних композитів тощо.

Не викликає сумніву значний **особистий внесок** здобувача в його дисертаційну роботу.

Апробація результатів дисертації і публікації. Одержані результати представлені та обговорені на більш як 30 міжнародних конференціях і викладені в 32 статтях. Кількість цитувань свідчить про великий інтерес до отриманих результатів і їх актуальність.

Об'єм і структура дисертації. Дисертація включає в себе вступ, 6 розділів, загальні висновки (7), список використаних джерел із 689 найменувань і 7 додатків. Робота викладена на 865 сторінках, із них 184 сторінки додатків, і включає в себе 306 рисунків і 69 таблиць. Великий об'єм займає ілюстративний матеріал, а кількість сторінок основного тексту, 245, знаходиться в нормативних межах.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі представлено актуальність теми дисертаційної роботи, визначено її мету та основні завдання, наукову новизну, практичне значення, особистий внесок здобувача та ін.

У першому розділі здійснено аналіз сучасного стану розвитку жароміцних матеріалів на основі алюмінідів Fe_3Al , $FeAl_{1-x}$ та TiAl і на основі титаноматричної евтектики (Ti) + TiB. Аналіз показав діаграми стану яких систем потрібні для науково-обґрунтованого підходу до вирішення проблем

розробки цих матеріалів. Виявилось, що відповідні системи недостатньо досліджені при високих температурах, для ряду з них такі дані були обмеженими і суперечливими. Для системи В-Ge-Ti діаграма стану була ненадійною, а для системи В-Sn-Ti публікації взагалі не знайдені. Тому було вирішено побудувати діаграми стану за власними експериментальними результатами (насамперед в області рівноваг із рідкою фазою) з урахуванням критично проаналізованих літературних даних із застосуванням у складних випадках термодинамічного моделювання (CALPHAD). Для ряду подвійних систем, які обмежують потрійні, були створені термодинамічні описи на основі результатів експериментальних досліджень. Виходячи із будови діаграми стану подвійної системи Al-Fe, де разом із фазовими переходами I-го роду (хімічні і магнітні упорядкування) знайдені перетворення другого роду (неперервні перетворення), прогнозовано складний комплекс інваріантних реакцій у потрійній системі Al-Fe-Ta. Зазначено, що для контролю повноти і взаємоузгодженості інваріантних реакцій для таких систем було неможливо скористатися реакційною схемою за Шайлем, тому виникла необхідність удосконалення цього інструменту, що вдало зроблено.

У другому розділі описані результати аналізу можливих варіантів взаємозв'язку (комбінування) моноваріантних перетворень першого і другого роду у подвійних і потрійних системах. Для цього моноваріантні фазові границі неперервних перетворень другого роду розглядаються як такі, що мають певну, як завгодно малу, ширину. Проведено класифікацію інваріантних реакцій, що можуть з'явитися. Запропоновано спосіб їх представлення у реакційній схемі за Шайлем. Показано, що повна реакційна схема, яка включає неперервні фазові перетворення, дозволяє перевірити повноту і взаємоузгодженість комплексу моноваріантних та інваріантних реакцій (фазових об'ємів та ізотермічних площин).

Для подвійних систем Al-Ta та Fe-Ta і потрійної Al-Fe-Ta комплексом методів отримано експериментальні дані про структуру литих і відпалених сплавів. Обробка цих результатів з використанням доступного масиву літературних даних, критично проаналізованих традиційним експертним способом і за допомогою CALPHAD-методу, дозволила отримати нові термодинамічні описи, за якими розраховано надійні діаграми стану. Нова версія діаграми стану системи Al-Ta включає чотири стабільних сполуки. У системі Fe-Ta стабільні дві проміжні фази із широкими областями гомогенності: фаза Лавеса (λ), яка плавиться конгруентно, і μ -фаза, яка утворюється за перитектичною реакцією. У потрійній системі Al-Fe-Ta існують такі стабільні характерні фази: фаза Лавеса (λ), μ -фаза, σ -фаза, тернарна фаза Хайслера $L2_1$, яка змодельована як стабільна, що утворюється в ході реакції упорядкування другого роду в області $Ta_{0,04}Fe_{0,50}Al_{0,46}$ і область гомогенності якої при зниженні температури наближається до стехіометричного складу $TaFe_2Al$.

У третьому розділі наведено результати експериментальних досліджень і термодинамічного моделювання для потрійних систем Al-Nb-Ti, Al-Ta-Ti та Al-C-Ti і подвійних обмежуючих. Для системи Al-Ti експериментально підтверджено версію діаграми стану Шустера і Пальма, яку відтворено

отриманим термодинамічним описом. Для системи Al-Nb експериментально уточнена температура плавлення інтерметаліду $NbAl_3$ і підтверджено наявні в літературі дані для інших концентраційних областей. Для систем Al-Nb-Ti і Al-Ta-Ti отримано набір параметрів фазових рівноваг і температур фазових перетворень. На основі отриманих експериментальних результатів і великого масиву критично проаналізованих літературних даних розроблено нові термодинамічні описи, які достатньо коректно відтворюють наявні експериментальні дані у всьому трикутнику складів. Розроблені термодинамічні моделі фаз, дво- або трипідграткові, що полегшує застосування розроблених термодинамічних описів для моделювання більш складних систем, і для моделювання технологічних параметрів виготовлення сплавів. Показано, що характерними особливостями систем Al-Nb-Ti і Al-Ta-Ti є велика протяжність ОЦК твердих β -розчинів (Ti, Nb, Al) і (Ti, Ta, Al) на солідусі; наявність твердофазних перетворень, внаслідок яких суттєво змінюються фазові рівноваги при зниженні температури. Для системи Al-C-Ti взагалі вперше отримано експериментальні дані по фазових рівновагах і фазових перетвореннях в області температур плавлення/кристалізації сплавів. Встановлено концентраційні залежності характеристик міцності для титан-алюмінідних сплавів систем Al-Nb-Ti і Al-Ta-Ti. Сплави на основі O-фази демонструють високі міцність і жароміцність при помітній пластичності.

У четвертому розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг у потрійних системах **B-Ti-X**, де **X** – це **Al, Si, Ge** або **Sn**. Для подвійної системи **B-Ti** і потрійної **Al-B-Ti** отримано нові термодинамічні описи оптимізацією термодинамічних параметрів методом CALPHAD з використанням власних експериментальних результатів. Досягнута достатня відповідність між термодинамічним розрахунком і експериментальними даними. У рівноважному стані взаємна розчинність боридів титану і алюмінію низька, а між диборидами TiB_2 та AlB_2 , як свідчать літературні дані, може утворюватися метастабільний неперервний ряд твердих розчинів. Лінії ліквідусу, які відповідають спільній кристалізації алюмінідів і боридів титану, прижаті до сторони Al-Ti. Область двофазних рівноваг, у якій кристалізуються евтектичні сплави $Ti_{1-x}Al_xB_y + TiB$ (де $y \approx 0,001$), широка. Проте, концентраційна область можливого практичного використання обмежується вмістом алюмінію, при якому у металічній матриці утворюється крихка α_2 -фаза – 9 % (ат.) Al при 7,5 % (ат.) B. Додатки алюмінію до 23 % (ат.) мало впливають на структуру евтектики. Розчинність бору в алюмінідах титану мала.

Систему **B-Sn-Ti** експериментально досліджено в області Ti–TiB– Ti_3Sn , і побудовано діаграму стану у вигляді проекцій поверхонь солідуса та ліквідусу. Легування оловом, як і у випадку з алюмінієм, збільшує температуру плавлення двофазних евтектичних сплавів $Ti_xSn_xB_y + TiB$, мало впливаючи на температуру $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення. Досліджено системи **B-Si-Ti** і **B-Ge-Ti** і на основі отриманих експериментальних результатів побудовано діаграми стану у вигляді проекцій поверхонь солідусу та ліквідусу у багатих на титан областях. Вперше знайдена тернарна фаза Ti_6Ge_2B , яка ізоструктурна $Ti_6Si_2B_2$ і утворюється при

температурі 1465°C за перитектичною реакцією. Дослідження фізико-механічних властивостей сплавів із трифазними евтектиками $Ti_{0,965}Si_{0,035}B_y + Ti_6Si_2B + (Ti_5Si_3)$ і $Ti_{0,91}Ge_{0,09}B_y + Ti_6Ge_2B + (Ti_5Ge_3)$ виявили їх вищу твердість, міцність і жароміцність, порівняно із двофазними (Ti) + TiB. Ще вища твердість відмічається для сплавів, які містять, крім трифазної евтектики $Ti_{0,965}Si_{0,035}B_y + Ti_6Si_2B + (Ti_5Si_3)$, первинний борид титану (наприклад, $Ti_{85,7}Si_{9,15}B_{5,15}$). Температура початку різкого знеміцнення вище згаданих сплавів становить близько 600 °C, що свідчить про перспективність розробки жароміцних сплавів на їх основі. Трикомпонентні евтектичні сплави із трифазною евтектикою $Ti_{0,91}Ge_{0,09}B_y + Ti_6Ge_2B + (Ti_5Ge_3)$ за твердістю і жароміцністю значно перевищують відповідні трикомпонентні титан-силіцидборидні. Особливо високі значення міцності відмічаються для нерівноважного чотирифазного сплаву $Ti_{85}Ge_{10}B_5$. Однак, титан-германідоборидні евтектичні сплави характеризуються набагато меншою пластичністю.

У **п'ятому розділі** наведено результати дослідження фазових рівноваг, структури і властивостей металоборидних евтектичних сплавів потрійних систем В-Ti-dM (де dM – це V, Nb або Mo), а також подвійних В-Nb та В-Mo. Для цих подвійних і потрійних систем методом CALPHAD отримано термодинамічні описи. Показано, що нові термодинамічні описи подвійних систем краще відтворюють наявні в літературі експериментальні дані. Вперше отримано діаграми стану потрійних систем В-Nb-Ti та В-Mo-Ti у повному концентраційному і широкому температурному інтервалах. Встановлено, що між ізоструктурними диборидами утворюються неперервні ряди твердих розчинів. Експериментально досліджено систему В-Ti-V і на основі отриманих результатів вперше побудовано діаграму стану у вигляді проєкцій поверхонь солідусу та ліквідусу у багатій на титан області складів.

У **шостому розділі** обговорюються особливості будови діаграм стану потрійних систем Al-Ti-dM_{V-VI} і В-Ti-dM, де dM – d-метали V-ої і VI-ої груп періодичної системи елементів. Для систем Al-Cr і Al-Cr-Ti проведено термодинамічне моделювання і розраховано діаграми стану. Для системи В-Cr-Ti побудована проєкція поверхні солідусу на основі результатів критичної оцінки літературних даних. Зазначено, що здатність до ізоморфного заміщення атомів титану і алюмінію атомами інших d-металів відкриває широкі можливості для впливу легуючими металічними компонентами на властивості сплавів на основі системи Al-Ti. Аналіз діаграм стану систем В-Ti-dM_{V-VI} виявив деякі особливості, які автор детально розглянув.

У **висновках** автор досить повно узагальнив отримані результати і підвів підсумок виконаній роботі.

До дисертаційної роботи А. А. Бондаря є такі зауваження:

1. Незважаючи на те, що робота написана гарною мовою, яка добре сприймається при читанні, але в тексті зустрічаються помилки, описки тощо.
2. У тексті дисертації зустрічаються скорочення, яких немає у відповідному Переліку.

3. Є деякі претензії до оцінки похибок у експериментальній частині роботи. Наприклад, деякі склади визначені з точністю до 0,1 % (ат.), а помилка іноді набагато більша. Взагалі, початкова спроба оцінити похибки зроблена в тільки у четвертому розділі, але це стосуються тільки складів зразків. На мою думку, для подальшої роботи автору необхідно ґрунтовно оцінити похибки в отриманні всіх термодинамічних даних і дати їх критичний аналіз. У роботі склад зразків описували формулами з атомними відсотками (двозначне число) та з одним знаком після коми (наприклад, $Ti_{50,1}Ta_{11,9}Al_{38,0}$). Сумнівно, що це має сенс. Наприклад, (стор. 201): «Як згадано вище, зразки 45,1, 52,4, 56,2 і 64,2 % (ат.) ...». Далі автор пише: «Однак виміри складу найбільших частинок методом ЕДХ при максимально сфокусованому електронному промені показали, що фаза містить $61,2 \pm 2,1$ % (ат.) Та». Також відомо, що точність кількісного визначення вуглецю та бору (компонентів з малим атомним номером) ЛРСА мала. У цих випадках, очевидно, сумарна помилка буде така, як для елементів з найбільшою.

4. Слід зазначити, що хоча рисунки виконані добре, їх у роботі забагато, понад 300. Деякі з них викликають запитання. Рис. 4.38 та 4.40 взагалі майже однакові, але мають суттєво різні назви. Рис. 4.38. Температурна залежність твердості литого сплаву ... Рис. 4.40. Вклад боридного зміцнення в твердість сплавів ... Але визначити який його вплив і де він взагалі, на мій погляд, з рис. 4.40 неможливо.

5. У поясненні до рис. 4.11б зазначено, що блоки зерен TiB_2 кристалізувалися первинно, але звідки це видно – незрозуміло.

6. З тексту не зрозуміло (стор. 169), як лігатура $Ta_{46}Al_{54}$ може використовуватися для зменшення випаровування алюмінію.

7. На стор. 192 зазначено, що як показали хімічні аналізи, вміст кисню в зразках був від 0,02 до 0,08 мас. %, забруднення азотом і воднем було нижче межі визначення 0,001 за масою, вміст вуглецю від 0,02 до 0,04 за масою, що обумовлено забрудненням заліза і титану. Тут не зрозуміло, чому автор використовує мас.%. Вони значно менші мол. %, якими автор користується в роботі. І взагалі не зрозуміло як можна отримати таку точність хімічним аналізом?

8. Стор. 193 (рис. 2.29). Немає розмірності на мікроструктурах, що не дає можливість порівняти їх між собою.

9. Стор. 197, рис. 2.32. Якщо порівнюються однотипні дифрактограми, було б правильно розташувати їх одну над одною в одному масштабі.

10. Точність визначення фаз за РФА (мабуть за допомогою програми PCW) досить низька і наближається до 5 % (і, навіть, більше). Тобто, важко підтвердити отримані автором дані, де атомні відсотки виписано з точністю 0,1 %, як на стор. 31 (рис. 2.50).

11. Як побажання, при написанні монографії по матеріалам роботи, автору не погано було б дописати окрему главу, де б скрупульозно було б оцінено помилки. На мій погляд краще автора це не зробить ніхто, а цю проблему необхідно поставити і оцінити.

Вказані зауваження не впливають на основні досягнення дисертації та її високу якість. Робота Бондаря А.А. характеризується високим науковим рівнем. Її можна вважати **закінченою в рамках поставлених задач**. Отримані результати вносять суттєвий вклад у розвиток фізико-хімічних основ металургії та матеріалознавства і відкривають нові можливості для подальшої розробки і вдосконалення нових конструкційних матеріалів. Матеріали роботи заслуговують того, щоб їх опублікувати в вигляді монографії, для ознайомлення з нею всіх фахівців, які працюють в галузі фізичної хімії, матеріалознавства і металургії.

Робота написана досить професійною мовою, старанно відредагована та досконало оформлена. **Автореферат та публікації, за темою представленої роботи, повною мірою розкривають зміст дисертації.**

Вважаю, що дисертаційна робота **Анатолія Адольфовича Бондаря “Діаграми стану систем, утворених d -елементами III-ої та IV-ої груп, як наукова основа розробки матеріалів з високою питомою міцністю в широкому температурному інтервалі”**, за обсягом, експериментальних даних, новизною, оригінальністю, теоретичною і практичною значимістю отриманих результатів та зроблених висновків, а також за змістом і оформленням повністю відповідає вимогам пп. 9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року (із змінами) № 567 щодо докторських дисертацій.

Вважаю, що ця робота повністю відповідає всім вимогам до докторських дисертацій, а її автор, **Бондар Анатолій Адольфович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 - фізична хімія.**

Офіційний опонент,
доктор хімічних наук, провідний науковий
співробітник кафедри фізичної хімії
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка



В. Е. Сокольський

