

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу *БОНДАРЯ* *Анатолія Адольфовича* “**Діаграми стану систем, утворених *d*-металами з *p*-елементами III-ої та IV-ої груп, як наукова основа розробки матеріалів з високою питомою міцністю в широкому температурному інтервалі**”, представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Актуальність роботи. Підвищення питомої міцності титанових і алюмінієвих сплавів, що застосовуються у літальних апаратах, можливе за рахунок розроблення метал-матричних композитів і матеріалів на основі впорядкованих алюмінідних фаз. Найбільшу зацікавленість привертають сплави потрійних систем Al–Nb–Ti, Al–Ta–Ti, Al–C–Ti і Al–Fe–Ta з температурою експлуатації понад 600 °C.

Для титано- і алюміній-матричних композитів як найкращі зміцнюючі фази розглядаються бориди TiB і TiB₂, відповідно. Ефективні елементи для легування сплавів титану встановлено давно. Але системи Ti–B–Z, де Z – один легуючий елемент чи декілька із Al, Si, Ge, Sn, V, Nb або (і) Mo, ще потребували матеріалознавчих досліджень на момент початку цієї роботи, зокрема, побудови надійних діаграм стану і розроблення термодинамічних описів потрійних систем як бази конструювання багатокомпонентних сплавів із змішаним типом зміцнення.

Зростає актуальність використання методу термодинамічного моделювання CALPHAD, забезпеченого надійними експериментальними даними по фазових рівновагах і термодинамічних властивостях. Взаємоузгоджені термодинамічні описи подвійних і потрійних систем відкривають для досліджень багатокомпонентні системи, до яких належать як складнолеговані сплави на основі одного компонента з комбінованим типом зміцнення, так і полікомпонентні (наприклад, так звані високоентропійні сплави).

Наукова новизна.

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 також для потрійних систем B–Si–Ti, B–Ge–Ti, B–Sn–Ti та B–Ti–V у багатих на титан областях.
2. Знайдено нові тернарні сполуки у O–Ti_{2,17}Ta_{0,77}Al_{1,06} і Ti₆Ge₂B. Встановлено температурно-концентраційні області їх стабільності і зроблено оцінку щодо можливого застосування.

3. Вперше отримано термодинамічні описи потрійних систем Al–Fe–Ta, Al–Ta–Ti, Al–V–Ti, Al–Cr–Ti, V–Nb–Ti та V–Mo–Ti оптимізацією термодинамічних параметрів з використанням власних експериментальних результатів.

4. 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.

Практична значення. 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 і фазових перетвореннях, являються базовою науковою інформацією для розробки нових багатокомпонентних сплавів на їх основі, удосконалення складу і технології виробництва. Побудовані діаграми стану і результати досліджень структури та фізико-механічних властивостей сплавів є науковим підґрунтям для розробки жароміцних титан-алюмінідних матеріалів, титан-матричних композитів і матеріалів на основі *MAX*-фаз. Побудовані діаграми стану будуть включені в довідники та бази даних і використані як довідковий матеріал матеріалознавцями, спеціалістами з фізичної та неорганічної хімії, фізики міцності та ін. і забезпечать розробку новітніх матеріалів для авіаційної та аерокосмічної техніки.

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

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) + TiV. Встановлено системи, діаграми стану яких потрібні для формування науково-обґрунтованого підходу до вирішення проблем розробки цих матеріалів. Виявилось, що ці системи недостатньо досліджені при високих температурах, для ряду з них такі дані були обмеженими і суперечливими. Тому прийнято рішення побудувати діаграми стану за власними експериментальними результатами (насамперед в області рівноваг із рідкою фазою) з урахуванням критично проаналізованих літературних даних із застосуванням у більшості випадків термодинамічного моделювання (CALPHAD).

У другому розділі описані результати аналізу можливих варіантів комбінування моноваріантних перетворень першого і другого роду у подвійних і потрійних системах. Проведено класифікацію інваріантних реакцій, що можуть з'явитися, і 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.

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.

У третьому розділі наведено результати експериментальних досліджень і термодинамічного моделювання для потрійних систем Al-Nb-Ti, Al-Ta-Ti та Al-C-Ti і ряду подвійних обмежуючих. На основі отриманих експериментальних результатів і великого масиву критично проаналізованих літературних даних розроблено нові термодинамічні описи, які достатньо коректно відтворюють наявні експериментальні дані у повному концентраційному інтервалі цих трьох систем. Встановлено концентраційні залежності характеристик міцності для титан-алюмінідних сплавів систем Al-Nb-Ti і Al-Ta-Ti. Знайдено, що сплави на основі O-фази системи Al-Ta-Ti мають 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 потрійної Al-B-Ti отримано новий термодинамічний опис з використанням власних експериментальних результатів.

Систему B-Sn-Ti експериментально досліджено в області Ti-TiB-Ti₃Sn, і побудовано діаграму стану у вигляді проекцій поверхонь солідуса та ліквідуса. Для систем B-Si-Ti і B-Ge-Ti на основі отриманих експериментальних результатів побудовано діаграми стану у вигляді проекцій поверхонь солідуса та ліквідуса у багатих на титан областях. Вперше знайдена тернарна фаза Ti₆Ge₂B, яка ізоструктурна Ti₆Si₂B₂ і утворюється при температурі 1465 °C за перитектичною реакцією. Досліджені фізико-механічні властивості сплавів із двофазною евтектикою (Ti) + TiB і трифазними евтектиками Ti_{0,965}Si_{0,035}B_y + Ti₆Si₂B + (Ti₅Si₃) і Ti_{0,91}Ge_{0,09}B_y + Ti₆Ge₂B + (Ti₅Ge₃).

У п'ятому розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг, структури і властивостей металоборидних евтектичних сплавів потрійних систем B-Ti-dM (де dM – це V, Nb або Mo), а також подвійних B-Nb та B-Mo. Для цих подвійних і потрійних систем із ніобієм і молібденом отримано термодинамічні описи. Вперше отримано діаграми стану потрійних систем B-Nb-Ti та B-Mo-Ti у повному концентраційному і широкому температурному інтервалах. Експериментально досліджено систему B-Ti-V і на основі отриманих результатів вперше побудовано діаграму стану у вигляді проекцій поверхонь солідуса та ліквідуса у багатій на титан області складів.

У шостому розділі обговорюються особливості будови діаграм стану потрійних систем Al-Ti-dM_{V-VI} і B-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 проекція поверхні солідуса 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.

Зауваження по роботі:

1. Автореферат оформлений з помилками. Так помилково зазначено академічне звання опонента Туркевича В.З.: замість член-кореспондент НАН України вказано академік НАН України.
2. В авторефераті і дисертації відсутнє формулювання важливої наукової або науково-технічної проблеми, що розв'язана в дисертаційній роботі на здобуття наукового ступеня доктора наук.
3. В розділі 3 та висновках до нього міститься твердження про стабільність тернарних фаз Р (Ti_3AlC), Н (Ti_2AlC) і N (Ti_3AlC_2) від температур плавлення до кімнатної (для N-фази ці особливості встановлені вперше). Це протирічить результатам, отриманих в роботах низки авторів, які встановили, що при температурах вищих за 1350 °С утворення МАХ- фаз Ti_2AlC і Ti_3AlC_2 не відбувається, а нагрівання вище 1400 °С призводить до їх розкладу.
4. В роботі встановлені концентраційні залежності характеристик міцності в титан-алюмінідних сплавах систем Al-Nb-Ti та Al-Ta-Ti і побудовані діаграми стану цих систем. Проте відсутні кореляції між протяжністю та розташуванням фазових областей і концентраційними залежностями механічних характеристик.
5. При оптимізації параметрів термодинамічних моделей фаз більшості вивчених систем за допомогою модулю PARROT прийнято статистичну вагу даних ДТА і даних про положення конод рівню 1,5, для даних ДСК – 2,0, а літературним даним приписано значення 1,0. Бажано надати обґрунтування такого вибору значень статистичних ваг.

Висловлені зауваження ніяким чином не впливають на загальний високий науковий рівень дисертаційної роботи, новизну і достовірність висновків і її практичну цінність.

Загальна оцінка роботи. У цілому, дисертаційна робота Бондара А.А. є ґрунтовним науковим дослідженням, яке присвячене побудові діаграм стану потрійних систем Al-Fe-Ta, Al-Ti-X, де X – Nb, Ta, Cr або C і В-Ti-Z, де Z – Al, Si, Ge, Sn, V, Nb або Mo, а також ряду обмежувачих подвійних систем; пропонуванню способу представлення інваріантних реакцій за участю неперервних

перетворень (хімічних або магнітних упорядкувань); обговоренню особливості будови діаграм стану потрійних систем Al-Ti-dM_{V-VI} і V-Ti-dM_{V-VI}, важливих з точки зору використання в розробці легких жароміцних сплавів.

Результати роботи в повній мірі викладені в 63 наукових працях, із них 32 статті та 31 тези доповідей на наукових конференціях. Автореферат повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота **“Діаграми стану систем, утворених d-металами з p-елементами III-ої та IV-ої груп, як наукова основа розробки матеріалів з високою питомою міцністю в широкому температурному інтервалі”**, як за обсягом проведених досліджень, так і за рівнем інтерпретації та аналізу отриманих результатів та зроблених висновків повністю відповідає вимогам до докторських дисертацій “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 року (із змінами), а її автор, **Бондар Анатолій Адольфович**, заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент

Директор Інституту надтвердих матеріалів
ім. В.М. Бакуля НАН України,
чл.-кор. НАН України, проф., д.х.н.

Туркевич В.З.

7 грудня 2016 року

Підпис чл.-кор. НАНУ, проф., д.х.н. Туркевича В.З. завідувачую
учений секретар Інституту надтвердих матеріалів
ім. В.М. Бакуля НАН України, к.т.н.



Смоквина В.В.