

ВІДГУК

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”, що подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Дисертаційна робота **БОНДАРЯ** Анатолія Адольфовича присвячена побудові діаграм стану, як науковій основі розробки конструкційних матеріалів з високими питомою міцністю і жароміцністю, потрійних систем Al-Fe-Ta і Al-Ti-X, в яких утворюються алюмінідні фази, де X – Nb, Ta, Cr або C, і для систем B-Ti-Z, в яких реалізуються титан-боридні та інші евтектики, де Z – Al, Si, Ge, Sn, V, Nb або Mo, на основі отриманих експериментальних результатів і критично проаналізованих літературних даних, застосовуючи у ряді випадків термодинамічне моделювання (CALPHAD). Така інформація потрібна для наукового обґрунтування розробки нових матеріалів, а знання про структуру сплавів і процеси, при яких вона формується, врахування стабільності і складу фаз, що знаходяться в рівновагах, дозволяють провести вибір складів сплавів, перспективних для промислового використання, та оптимізувати умови їх виробництва і експлуатації. Крім того, прогрес в аерокосмічній техніці та авіації, зокрема, підвищення енергоефективності транспортних засобів, у значній мірі пов’язаний з розробкою нових матеріалів з підвищеною питомою міцністю в певному температурному інтервалі, який бажано розширювати. Проведений в дисертаційній роботі аналіз літературних даних про матеріали на основі алюмінідних фаз показує, що для оптимізації властивостей існує необхідність введення легуючих добавок до подвійних сплавів систем Al-Ti і Al-Fe. Все це свідчить про те, що дисертаційна робота **БОНДАРЯ** Анатолія Адольфовича виконана в одному з найбільш актуальних напрямків фізичної хімії.

Дисертація складається із вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 7 додатків, оформлених у вигляді окремого тому.

Автором детально проаналізовано сучасний стан розвитку жароміцних матеріалів на основі алюмінідів заліза та титану, а також на основі титаноматричної евтектики (Ti) + TiB. Аргументовано продемонстровано, діаграми стану яких систем потрібні для науково обґрунтованого підходу до вирішення проблем розробки таких матеріалів. Виявилось, що не всі необхідні системи достатньо детально досліджені при високих температурах стосовно способу кристалізації сплавів та параметрів фазових рівноваг за участю розплаву, а для деяких такі дані зовсім відсутні.

В дисертаційній роботі представлено результати аналізу можливих варіантів комбінування моноваріантних перетворень першого та другого (чи більш високого) роду у подвійних і потрійних системах і проведено класифікацію інваріантних реакцій, що можуть появитися при такій взаємодії. Запропоновано спосіб їх представлення в реакційній схемі за Шайлем і показано, що повна реакційна схема, яка включає неперервні фазові перетворення,

адекватно відображає діаграми стану системи і дозволяє перевірити повноту та взаємоузгодженість комплексу моноваріантних та інваріантних реакцій і повністю описати можливі інваріантні рівноваги в досліджених системах, як це показано на прикладі систем Al-Fe та Al-Fe-Ta. Безсумнівно, це новий внесок в теорію фізико-хімічного аналізу.

Експериментальна частина дисертаційної роботи присвячена побудові діаграм стану потрійних систем Al-Fe-Ta, Al-Ta-Ti, Al-C-Ti, Al-B-Ti, B-Nb-Ti та B-Mo-Ti при високих температурах у всьому концентраційному інтервалі, включаючи області плавлення/кристалізації, а для систем B-Si-Ti, B-Ge-Ti, B-Sn-Ti та B-Ti-V – діаграм стану у багатих на титан областях. Суттєво уточнено діаграми стану потрійних систем Al-Nb-Ti і Al-Cr-Ti та обмежуючих подвійних Al-Ti, Al-Nb, Al-Ta, Al-Cr, B-Ti, B-Nb, B-Mo і Fe-Ta. Побудовані автором діаграми стану надзвичайно складні, а в деяких випадках доводилося розрізняти нонваріантні точки, склад яких відрізнявся лише на декілька процентів, а температура кристалізації на 5–10°C. Це вимагало копіткої роботи та використання сучасних методів дослідження, з чим автор успішно справився.

В роботі також виявлено тернарні сполуки $O-Ti_{2,17}Ta_{0,77}Al_{1,06}$ та Ti_6Ge_2B , встановлено їх структуру і температурно-концентраційні межі стабільності, визначено фізико-механічні властивості та оцінено можливості їх застосування. Показано, що нова тернарна сполука Ti_6Ge_2B і високодисперсна трифазна евтектика з її високим вмістом $(Ti_{0,91}Ge_{0,09}) + Ti_6Ge_2B + (Ti_5Ge_3)$ складу $Ti_{84}Ge_{14}B_2$ перспективні для розробки нових жароміцних матеріалів, аналогічних до сплавів на основі евтектики $(Ti_{0,965}Si_{0,035}) + Ti_6Si_2B + (Ti_5Si_3)$.

За допомогою методу CALPHAD, вперше отримано термодинамічні описи потрійних систем Al-Fe-Ta, Al-C-Ti, B-Nb-Ti та B-Mo-Ti та зроблено суттєві уточнення для потрійних Al-Nb-Ti, Al-Ta-Ti, Al-Cr-Ti та Al-B-Ti і подвійних Al-Ti, Al-Nb, Al-Ta, Al-Cr, B-Ti, B-Nb, B-Mo та Fe-Ta систем. Нові термодинамічні описи адекватно відтворюють наявні експериментальні дані з фазових рівноваг, фазових перетворень та термодинамічних властивостей і можуть бути використані для термодинамічного опису систем вищого порядку та для моделювання технологічних параметрів виготовлення сплавів з наперед заданими властивостями.

В результаті дослідження евтектичних сплавів потрійних систем, які містять бор, виявлено, що *p*-елементи (Al, Si, Ge, Sn) практично не розчиняються в бориді, а *d*-елементи (V, Nb, Mo) співмірно перерозподіляються між фазами на основі титану та його монобориду, зберігаючи при цьому характерну структуру евтектики (Ti) + TiB. Встановлено, що досліджені *p*-елементи підвищують твердість (а отже, і міцність) сплавів на основі титаноборидної двофазної евтектики в інтервалі температур від кімнатної до 800-900°C, тоді як *d*-метали та боридне зміцнення діють тільки до температури початку різкого знеміцнення.

На основі проведених експериментальних досліджень та побудови діаграм стану зроблено висновок що температура початку різкого знеміцнення евтектичних сплавів (титаноматричних *in-situ* композитів) визначається виключно складом титанової матриці: досліджені *p*-елементи

та молібден підвищують її на $\sim 100\text{--}200^\circ\text{C}$, в той час як ванадій і ніобій її знижують на $\sim 60^\circ\text{C}$, а присутність бориду на неї практично не впливає. Загалом температури початку різкого зменшення досліджених евтектичних сплавів досягають $\sim 650^\circ\text{C}$.

Встановлено, що литі сплави на основі $\gamma\text{-TiAl}$ систем Al-Nb-Ti і Al-Ta-Ti зберігають високу міцність при 750°C . Проведені дослідження і побудовані діаграми стану показали, що невеликі зміни складу сплавів у області $\gamma + \alpha_2$ суттєво впливають на структуру, температури фазових перетворень і фізико-механічні властивості, що слід враховувати в ході оптимізації складів і технологічних процесів отримання нових матеріалів з необхідними фізико-механічними характеристиками.

Одержані в роботі результати мають фундаментальне значення і можуть бути використані як довідковий матеріал, а також дають можливість прогнозувати тип діаграм стану в інших споріднених системах та багатокомпонентних системах за їх участю. Термодинамічні описи систем Al-Nb-Ti , Al-Ta-Ti , Al-Cr-Ti і Al-Si-Ti є базовою науковою інформацією для розробки нових багатокомпонентних сплавів на їх основі, вдосконалення складу і технології виробництва. Встановлений характер взаємозв'язку між співвідношенням вмісту титану та алюмінію у сплавах на основі $\gamma\text{-TiAl}$ і оптимальним вмістом легуючих β -стабілізаторів (*d*-металів V-VIII груп), з одного боку, і структурою сплавів та їх фізико-механічними властивостями, з другого, може бути використаним для оптимізації вмісту алюмінію в залежності від вмісту β -стабілізаторів у складнолегованих сплавах для досягнення оптимальних фізико-механічних властивостей до температур $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Дані про концентраційні межі існування гетерогенних областей в сплавах, що містять подвійні або потрійні алюмініди γ , O і Fe_3Al у потрійних системах в залежності від температури, і дані по температурах фазових перетворень є корисними для визначення складу і режимів термообробки при конструюванні титан-алюмінідних сплавів. Встановлені склади сплавів, у яких реалізується дисперсна структура двофазної титан-боридної та трифазної титан-силіцидо-боридної евтектик, а також дані щодо впливу на неї легуючих добавок відкривають шлях до науково обґрунтованого вибору як самих легуючих елементів, так і їх вмісту для оптимізації механічних властивостей і підвищення робочих температур титанових *in-situ* композитів до $\sim 650^\circ\text{C}$. 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.

Узагальнюючи можна сказати, що **БОНДАР А.А.** виконав значне за обсягом наукове дослідження, яке позбавлене суттєвих недоліків, але до якого можна зробити наступні зауваження.

1. У роботі автором неправильно сформульовано об'єкт дослідження, оскільки згідно нормативних документів "*об'єкт дослідження – це процес або явище, що породжує проблемну ситуацію і обране для вивчення*".

2. Не зовсім зрозуміло, для чого автор використовував дві температурні шкали – в °С і в К: цілком достатньо було приводити температуру в °С. До того ж, на деяких діаграмах стану (наприклад, рис. 1.49) не вказано, в яких одиницях на осі ординат нанесена температура, а в деяких випадках температура на діаграмі стану в К, а в тексті в °С.

3. У таблицях 1.1 та 1.2 дані для (α -Al) не однакові, на рис. 1.14б замість Ti–C написано Al–C, кривої 7 на рис. 2.35 немає, а перелік умовних позначень доцільно було зробити за алфавітом. На с. 228 посилання [90] подано як [99Mek], на с. 378 посилання [550] подано як [90Via], а посилання [04Kat] на с. 451 ідентифікувати не вдалося. В посиланні [270] написано, що воно цитоване по [270], а деякі з російськомовних посилань (наприклад, [508], [517], [518], [676], [682]) чомусь подано англійською мовою.

4. В дисертаційній роботі зустрічаються невдалі вирази та русизми, наприклад, “так як”, “водяного пару”, “выглядить”, “із-за”, “парів алюмінію”, є описки і граматичні помилки, хоча робота написана українською мовою достатньо грамотно.

Однак, вказані недоліки носять дискусійний, технічний або доповнюючий характер і не знижують високої наукової вартості дисертаційної роботи **БОНДАРА А.А.** Аналіз змісту дисертації, її автореферату та друкованих робіт автора за темою дисертаційної роботи показав достатню ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій та високу достовірність викладених експериментальних даних і новизну теоретичного обґрунтування.

Автореферат дисертації та друковані роботи автора за темою дисертаційної роботи адекватно відображають її основний зміст. Варто підкреслити, що статті в довіднику Ландольта-Бернштейна прикрашають дисертаційну роботу.

Вважаю, що подана до захисту 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”, відповідає всім вимогам, що ставляться до докторських дисертацій, і продовжує кращі традиції наукових досліджень відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів, а її автор **Анатолій Адольфович БОНДАР** заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент, докт. хім. наук, проф.,
вчений секретар ІФН ім. В. Є. Лашкарьова
НАН України, завідувач відділу фізичної
хімії напівпровідникових матеріалів

В. М. Томашик

