

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу УТКІНА Сергія Вікторовича «**Діаграми стану та властивості сплавів систем молібден–залізо–бор і молібден–нікель–бор**», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

### Актуальність теми дисертації

Сучасне матеріалознавство виявляє сталий інтерес до сплавів бору з перехідними металами як до базових для розробки необхідних для сучасної техніки твердих сплавів і зносостійких покриттів, які характеризуються покращеними експлуатаційними характеристиками та зменшеною собівартістю. Тому робота Уткіна С. В., присвячена експериментальному дослідженню фазових рівноваг та властивостей сплавів систем Mo–Fe–B та Mo–Ni–B, є безумовно актуальною. Її результати надають матеріалознавцям необхідну інформацію про фазові рівноваги і перетворення у цих базових трикомпонентних системах у важливій температурній області плавлення/кристалізації. 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: «Діаграми стану та термодинаміка багатокомпонентних систем як фізико-хімічні засади розробки нових сплавів із специфічними властивостями: легких твердих на основі комплексних боридів, об'ємноаморфізованих, квазікристалоутворюючих, жароміцних титанових, а також сплавів з ефектом пам'яті форми» (№ державної реєстрації 0106U004137); «Дослідження стабільності фаз і фазових перетворень в багатокомпонентних системах, утворених титаном, хромом, *d*-металами VIII групи із алюмінієм, оловом, рідкісноземельними та іншими елементами як наукових засад розробки легких жароміцних конструкційних сплавів та функціональних матеріалів з особливими властивостями» (№ 0110U002347); «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» (№ 0113U000310); «Дослідження фізико-хімічної взаємодії та термодинамічних властивостей багатокомпонентних систем, утворених *3d*- та *4d*-металами і алюмінієм з бором, вуглецем, оловом, рідкісноземельними та іншими елементами як наукових засад розробки нових багатокомпонентних матеріалів: композиційних на основі наноламініатів (MAX-фаз); титан-алюмінідів та інших металідів і багатокомпонентних твердих розчинів як конструкційних та функціональних матеріалів з особливими властивостями» (№ 0116U003506); «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» (№ 0119U100778). Зазначена вище тематика вказує на те, що результати дисертаційного дослідження Уткіна С.В. є актуальними і затребуваними.

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

Представлені в дисертаційній роботі дослідження виконані на високому науковому рівні з використанням сучасних експериментальних та теоретичних методів: мікроструктурного аналізу, сканувальної електронної мікроскопії, локального рентгеноспектрального аналізу і зворотною дифракцією електронів (EBSD), диференційного термічного аналізу, рентгенівського фазового аналізу, CALPHAD-методу моделювання фазових рівноваг і вимірювання мікротвердості. Всі наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, базуються на результатах цих досліджень, логічно пов'язані з ними і, таким чином, є взаємоузгодженими та достовірними.

Найвагомішими елементами наукової новизни дисертації Уткіна С.В. є:

- результати експериментального дослідження і побудови діаграм стану систем Fe–В, Мо–Fe–В та Мо–Ni–В;
- результати термодинамічного моделювання фазових рівноваг в системах Fe–В і Мо–Fe–В, враховуючи важливі метастабільні фазові перетворення;
- результати порівняльного аналізу фазових рівноваг в системах Мо–Fe–В та Мо–Ni–В і в граничних двокомпонентних системах Мо–{Fe, Co, Ni} і {Fe, Co, Ni}–В та результати прогнозу будови поверхні солідуса системи Мо–Co–В;
- результати дослідження фізико-механічних характеристик сплавів у визначених в роботі ділянках діаграм стану, цікавих для розробки твердих сплавів і зносостійких покриттів.

### **Значимість результатів дисертаційної роботи для науки і практики**

Діаграми стану систем Fe–В, Мо–Fe–В, Мо–Co–В та Мо–Ni–В, дані про структуру і властивості сплавів формують теоретичний фундамент, необхідний для розробки на їх основі економічно легованих твердих сплавів і зносостійких покриттів із заданим і керованим комплексом властивостей. Вони дозволяють здійснювати націлений пошук оптимального вмісту основних та допоміжних легуючих компонентів і умов термообробки матеріалів. Отримані дані поповнюють бази даних по фазових рівновагах і будуть 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 їх синтезу. Визначені умови одержання таких матеріалів стануть підґрунтям для розробки технологій їх промислового

виробництва. Отримані термодинамічні моделі фаз системи Mo–Fe–V можуть бути використані для термодинамічного моделювання систем вищого порядку за їх участю, моделювання процесів дифузії, мікроструктури і метастабільних фазових перетворень.

### **Повнота викладу основних результатів дисертації**

За темою дисертаційної роботи Уткін С. В. опублікував 24 наукових праці, з них 11 статей, з яких 8 у наукових фахових виданнях, що індексуються у міжнародних наукометричних базах даних Scopus і Web of Science, в тому числі 3 статті у періодичних виданнях 1-го та 2-го квартилів, та 13 тез доповідей у збірниках матеріалів наукових конференцій. Вимоги до повноти публікацій та апробації результатів дисертації Уткіна С.В. виконані в повному обсязі.

### **Оцінка змісту дисертаційної роботи**

Робота Уткіна С. В. складається із анотацій, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку цитованих джерел із 220 найменувань та 4 додатків. Повний обсяг дисертації складає 362 сторінки, включає 87 рисунків і 26 таблиць. Обсяг основного тексту становить 142 сторінки). Список використаних джерел містить 220 найменувань.

**У вступі** достатньо повно розкриті актуальність теми дисертації, визначено мету та сформульовано основні завдання роботи, зазначені методи досліджень, розкриті наукова новизна, практичне значення отриманих результатів і особистий внесок здобувача та наведені його публікації за темою дисертації та структура роботи.

**В першому розділі** здійснено аналіз даних літературних джерел про сучасний стан робіт зі створення твердих і спеціальних сплавів, зміцнених структурними складовими на основі тернарних боридів і проаналізовано стан дослідження фазових рівноваг у базових потрійних системах, утворених металами групи заліза з молібденом і бором. Показано, що системи Mo–M<sup>VIII</sup>–V недостатньо досліджені при температурах плавлення/кристалізації, а для науково обґрунтованої розробки нових боридних сплавів така інформація вкрай необхідна, оскільки отримують їх переважно шляхом реакційного спікання в твердо-рідкому стані. Як виявилось, для окремих областей систем Mo–Fe–V та Mo–Ni–V такі дані були суперечливими.

Тому прийнято рішення побудувати діаграми плавкості цих двох систем при вмісті бору до 50 % (ат.) на основі масивів власних експериментальних даних з урахуванням критично проаналізованих даних з літератури. В ході роботи виявилася доцільність у розробці термодинамічного опису системи Mo–Fe–V, включаючи уточнення діаграми стану обмежуючої системи Fe–V і необхідність проведення окремих ключових експериментів в ній.

**У другому розділі** описані методики приготування, атестації і дослідження сплавів. Наведено широкий комплекс використаних методів дослідження: сканувальна електронна мікроскопія (SEM) та локальний рентгено-спектральний аналіз (ЛРСА) і метод дифракції відбитих електронів (EBSD); рентгенівський фазовий аналіз (РФА); пірометричне вимірювання

температури початку плавлення сплавів за методом Пірані-Альтертума; диференційний термічний аналіз (ДТА); вимірювання міцності на стискання в широкому температурному інтервалі та мікротвердості при кімнатній температурі. Описано основи CALPHAD-методу для моделювання фазових рівноваг. Використані методики експериментальних та теоретичних досліджень відповідають сучасному рівню, є взаємодоповнюючими, що є однією з підстав для висновку про достовірність отриманих результатів.

**В третьому розділі** наведено результати дослідження фазових рівноваг у системі Mo–Ni–V. Експериментальні дані про температури початку плавлення і фазовий склад сплавів, кристалографічні параметри фаз разом з даними про діаграми стану обмежуючих систем були використані для побудови проєкцій поверхонь ліквідуса та солідуса, діаграми плавкості та схеми реакцій. Особливостями діаграми стану системи Mo–Ni–V є: стабільність тернарних боридів  $\text{Mo}_2\text{NiV}_2$  ( $\tau_1$ ),  $\text{Mo}_3\text{Ni}_{10}\text{V}_{11}$  ( $\tau_2$ ) і  $\text{Mo}_3\text{NiV}_3$  ( $\tau_3$ ) на поверхні солідуса і їх інконгруентне плавлення; наявність каскаду перехідних перетворень в області, багатій на молібден, які завершуються евтектичним перетворенням  $L_{E1} \leftrightarrow \text{MoNi} + \text{Mo}_2\text{NiV}_2 + (\text{Ni})$  при  $1231^\circ\text{C}$ ; наявність перехідного перетворення в твердому стані  $\text{Mo}_2\text{V} + \text{MoNi} \leftrightarrow (\text{Mo}) + \text{Mo}_2\text{NiV}_2$  при  $1293^\circ\text{C}$ , зафіксованого кількома методами (РФА, ДТА і металографії); наявність температурних максимумів на поверхні солідуса у двофазних областях за участю  $\tau_1$ -фази. Побудована діаграма стану системи цілком задовільно відтворює масив експериментальних даних.

**У четвертому розділі** уточнено будову діаграми системи Fe–V і представлено її удосконалений термодинамічний опис. Показано, що  $\text{Fe}_3\text{V}$  в цій подвійній системі є метастабільною фазою. Методом високочутливої ДСК уточнено температуру поліморфного перетворення в монобориді заліза та визначено температури феромагнітно-парамагнітних перетворень у сплавах системи Fe–V. Результати цих ключових експериментів використано для оптимізації стабільної діаграми стану системи Fe–V методами CALPHAD і розрахунку метастабільної діаграми стану.

**У п'ятому розділі** наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у системі Mo–Fe–V в області до 50% (ат.) бору. Встановлено, що: фаза  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$ , якій властива широка область гомогенності, приймає участь у каскаді чотирифазних перехідних реакцій; в системі наявна лише одна чотирифазна рівновага евтектичного типу; на солідусі присутня трифазна область, утворена двома поліморфними модифікаціями заліза з тернарним боридом  $\text{Mo}_2\text{FeV}_2$ . За результатами досліджень і моделювання в рамках CALPHAD-методу розроблено термодинамічний опис системи Mo–Fe–V, який враховує наявність двох моноборидних фаз  $\beta\text{-MoV}$  і  $\alpha\text{-MoV}$  на поверхні солідуса, різних модифікацій бориду  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{V}$  ( $\tau_2$ ) та феромагнітні перетворення у фазах цієї системи. Розрахована діаграма стану системи представлена проєкціями поверхонь ліквідуса і солідуса, наборами ізотермічних та політермічних перерізів і повною реакційною схемою.

**Шостий розділ** присвячений обговоренню особливостей будови діаграм стану двокомпонентних систем  $\text{Mo}-\{\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}$  і  $\{\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}-\text{V}$  та трикомпонентних систем  $\text{Mo}-\text{Fe}-\text{V}$  та  $\text{Mo}-\text{Ni}-\text{V}$ . Шляхом порівняльного аналізу та враховуючи проміжне положення кобальту у Періодичній системі між залізом і нікелем зроблено обґрунтований прогноз для будови поверхні солідуса потрібної системи  $\text{Mo}-\text{Co}-\text{V}$ .

### Зауваження по дисертаційній роботі

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

1. У таблицях 1.1. і 1.2 наведено багато довідникової інформації без посилання на використані джерела. Для роботи, в якій застосовується для розрахунків CALPHAD-метод, було б очікуваним використання, наприклад, для температур плавлення металів, бази даних SGTE. Але величини, наведені для бору і кобальту, не відповідають компіляції Дінсдейла.
2. Спостерігається протиріччя в інтерпретації експериментальних результатів для системи  $\text{Mo}-\text{Ni}-\text{V}$ , представлених точками 17, 18 і 19. На рис. 3.1 вони примикають до трифазної області  $\text{MoNi}+\text{Mo}_2\text{NiV}_2+(\text{Ni})$ . В той же час, відповідно до термічних кривих нагріву, представлених на рис. 3.5,б,г і табл. 3.1, мають бути віднесені до трифазної області  $\text{Mo}_2\text{V}+\text{Mo}_2\text{NiV}_2+\text{MoNi}$ .
3. Фазовий склад відпаленого сплаву 27, наведений на рис. 3.7,б, і його опис у підрозділі 3.2 (стор. 114) не відповідає положенню точки 27 на рис. 3.1. Незрозуміло, звідки з'явився моноборид молібдену.
4. В тексті дисертації автор не додержується єдиної шкали температури. В табл. 4.1 і на рис. 4.3, 4.4, 4.9, 5.3, 5.52 температури наведені в кельвінах, на відміну від інших рисунків таблиць і тексту, в яких температура наведена в градусах за шкалою Цельсія. Це утруднює сприйняття і розуміння результатів.
5. На стор. 159 (другий абзац) зроблено незрозуміле посилання на «дві високотемпературні модифікації  $\text{Fe}_3\text{V}$ » на рис. 1.5 б.
6. Каскад зауважень викликає підрозділ 4.2., в якому: не вказано, які моделі використані для опису термодинамічних властивостей фаз системи  $\text{Fe}-\text{V}$  у відповідності до Розділу 2 (тільки для рідкої фази згадується «модель заміщення» замість використаних в розрахунках поліномів Редліха–Кістера); не наведені підграткові формули для фаз  $\alpha\text{-FeV}$  і  $\beta\text{-FeV}$  з областю гомогенності; не наведено жодного параметру моделей термодинамічних властивостей фаз; на рис. 4.8 у легенді наведені посилання, які не відповідають списку використаних джерел; у підписі до рис. 4.8 вказано що «термодинамічні властивості сплавів розраховані з первинних принципів», хоча CALPHAD-метод не є першопринципним; на рис. 4.9 з основними результатами розрахунків використані позначення фаз, які не відповідають тексту дисертації, таблицям і рисункам; розрахована температура плавлення бору, скоріше за все («скоріше за все» бо не наведена на рис. 4.9), не відповідає даним табл. 1.1; в шапці табл. 4.1 у першому стовпчику наведені незрозумілі позначення.
7. Дисертація містить змістовні та інформативні додатки Б, В і Г, на які немає жодного посилання в тексті.

8. В тексті дисертації і авторефераті зустрічаються невдалі визначення і терміни. При описі фазових рівноваг в трикомпонентних системах автор неодноразово використовує: терміни «квазібінарна евтектика» і «квазібінарна перитектика», для перетворень які квазібінарними не є, замість коректних визначень «трифазне нонваріантне евтектичне перетворення» і «трифазне нонваріантне перитектичне перетворення»; термін «перехідні перитектико-евтектичні перетворення» замість нонваріантні перехідні перетворення; «лінія спільної кристалізації» замість моноваріантна лінія на поверхні ліквідуса.

9. Дисертаційна робота не позбавлена технічних помилок: в переліку умовних позначень нонваріантне чотирифазне перетворення евтектичного типу  $E_i$  названо «трифазна евтектика», а процентні концентрації – «долями»; на стор. 122 в останньому рядку евтектичне перетворення  $E_3$  записане з помилкою; на рис. 1.7,а у нижньому правому куті концентраційного трикутника, що відповідає чистому залізу, наведена його концентрація 40 % (ат.); на стор. 267 при інтерпретації результатів автор посилається на мікроструктури, але не вказує на які.

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 Уткіна С.В. відповідає вимогам, що надаються кандидатських дисертацій. Положення і результати дисертації у повній мірі відображені в її авторефераті.

### **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 кандидата хімічних наук, а її автор Уткін Сергій Вікторович заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

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



Михайло ТУРЧАНІН