

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Науменка Максима Павловича

на тему «Структурний стан та механічні властивості високоентропійних сплавів і боридів на основі 3d-перехідних металів з додаванням Al, Mo, W»,
представлену на здобуття ступеня доктора філософії

в галузі знань 13 – Механічна інженерія
за спеціальністю 132 – Матеріалознавство

Актуальність теми дисертації.

На сьогодні існує обмежена кількість даних щодо механізмів формування однофазних твердих розчинів у системах з багатокомпонентним складом, а також їхньої термічної та структурної стабільності в умовах високих навантажень. Особливо важливим є дослідження структурного стану високоентропійних сплавів та їх боридів для забезпечення їхнього ефективного використання в умовах жорстких експлуатаційних режимів, таких як високотемпературні реактори, надзвукові літальні апарати та інструменти для обробки матеріалів. Розробка нових підходів до їхнього синтезу, з використанням таких методів, як дуговий переплав та спікання, дозволить підвищити ефективність виробництва високоентропійних матеріалів з контрольованими характеристиками.

Дана робота є, безумовно актуальною, оскільки присвячена вивченню змін структури високоентропійних сплавів та боридів на їх основі з метою встановлення взаємозв'язків між їх хімічним і фазовим складом, структурою та фізико-механічними властивостями. Це відкриває перспективи суттєвої модифікації структурного та фазового стану ВЕС, що робить їх надзвичайно привабливими для застосування в різних областях сучасного машинобудування.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

- У дисертаційній роботі вперше встановлено, що легування сплаву FeCoNiCrMn з ГЦК кристалічною структурою атомами алюмінію спричиняє зміну кристалічної ґратки в сплаві FeCoNiCrMnAl на ОЦК впорядковану по типу B2, а подальше додавання бору до цього сплаву приводить до зниження

його твердості, що може бути обумовлено зміною механізму деформації з дислокаційного ковзання на двійниковання.

- Вперше систематично досліджено структурний стан та механічні властивості високоентропійних сплавів і їх боридів на основі 3d-перехідних металів з додаванням Al, Mo, W. Найвищі значення твердості та модуля Юнга одержані на боридах FeCoNiMnCrWB та FeCoNiCrMoWB. Основною фазою окалини при окисненні цих боридів є високоентропійний оксид борату відповідних металів - $(Me)_2(BO_3)_2O$, зареєстрований у високоентропійних сплавах нами вперше.

- Показано, що зниження кількості мангану у сплаві FeCoNiAlCrMn удвічі, має позитивний вплив не лише на його стійкість до окиснення, а і на покращення механічних властивостей сплаву за рахунок виділення значно меншої кількості крихкої σ -фази.

- Вперше встановлено, що під час тривалого високотемпературного окиснення при 900 °C впродовж 50 годин на поверхні сплавів FeCoNiAlCrMn_{0,5} та FeCoNiAlCrMn формуються суцільні багатофазні оксидні плівки, які містять оксиди Mn₃O₄, FeMnO₃, шпінель NiMn₂O₄ та Al₂O₃. При цьому, в матриці сплавів відбувається спінодальний розпад впорядкованої ОЦК (B2) структури на суміш двох твердих розчинів, що мають ОЦК і ГЦК кристалічні структури та σ -фазу.

- Вперше показано, що за рахунок зростання конфігураційної ентропії змішування при введенні четвертого металевого елементу до складу потрібних багатофазних боридів (Zr,Hf,Nb)B₂ та (Zr,Hf,Ta)B₂ відбувається формування однофазного твердого розчину (Zr,Hf,Nb,Ta)B₂ із гексагональною кристалічною структурою.

Положення та висновки дисертації базуються на експериментальних даних, представлених у роботі, та є належним чином обґрунтованими. Під час проведення досліджень було застосовано сучасні методи, інструменти й обладнання, що у поєднанні з високою кореляцією отриманих даних обумовлює достовірність наукових результатів.

Дисертація виконувалася відповідно до плану наукових досліджень кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання - встановити взаємозв'язок між механічними властивостями та фазовим складом і кристалічною структурою фаз в високоентропійних сплавах та боридах, виконано повністю, здобувач повною мірою оволодів методологією наукової діяльності.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Науменка М.П. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 132 – Матеріалознавство та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми «Матеріалознавство».

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям Інженерія високоентропійних сплавів та сполук.

Достовірність результатів роботи забезпечена коректністю постановки задач і застосуванням сучасних методів лабораторного експерименту з використанням стандартних методів випробувань та чисельних методів. Вона підтверджується зіставленням отриманих результатів з відомими аналітичними, математичними й експериментальними даними і їх інтерпретацією, що узгоджується з існуючими теоретичними розробками в галузі матеріалознавства.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Науменка Максима Павловича є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело. Отже, дотримання принципів академічної доброчесності не викликає сумніву.

Мова та стиль викладення результатів

Дисертаційна робота написана українською мовою із використанням усталеної науково-технічної термінології. Структура дисертації вибудована логічно, що сприяє її сприйняттю як послідовно, наочно та доказово викладеному матеріалу.

Дисертація складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку літератури. Загальний обсяг дисертації складає 155 сторінок.

У **вступі** обґрунтовано основні причини, які зумовили необхідність даної роботи для вирішення важливих проблем матеріалознавства, чітко сформульовані головні цілі, завдання та фокус дослідження. Вказано комплекс використаних експериментальних методів та підкреслено зв'язок дисертаційної роботи з актуальними науковими темами кафедри. Сформульовано ключові аспекти наукової новизни і можливості її подальшого практичного застосування. Надано інформацію стосовно апробації та представлення результатів дослідження, а також зазначено особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** дисертаційної роботи проведено глибокий аналіз наукових джерел, який розкриває сучасний стан та проблематику одержання та використання нового класу матеріалів – високоентропійних сплавів та боридів на їх основі. Також висвітлюється проблема недостатньої кількості досліджень, зосереджених на виявленні взаємозв'язку між кристалоструктурним станом ВЕС та їх механічними властивостями, що є ключовим аспектом даної дисертаційної роботи.

У **другому розділі** подано інформацію щодо особливостей проведеного експерименту. Детально описано метод виплавки сплавів в аргонно-дуговій печі з невитратним вольфрамовим електродом та методи дослідження властивостей. Обґрунтовано вибір конкретних хімічних складів ВЕС з подальшим легуванням їх бором. Описано ключові особливості сучасних методів дослідження властивостей та структури, таких як рентгеноструктурний аналіз, електронна мікроскопія, дюрومتрія, вимірюванні стійкості до окиснення та мікротвердості. Особливий акцент зроблено на аналізі складних дифракційних картин від багатофазних зразків після окиснення на повітрі.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження сплавів високоентропійних матеріалів після аргонно-дугового переплаву. Проведений аналіз валентної електронної концентрації (VEC) для різних складів ВЕС, який дозволяє передбачити їхню кристалічну структуру.

Еквіатомний сплав Кантора FeCoNiMnCr з $VEC = 8$ ел/ат кристалізується в однофазний твердий розчин з ГЦК-структурою. Легування сплаву Кантора алюмінієм зменшує VEC до 7,2 ел/ат і у сплаві FeCoNiAlMnCr фіксується однофазний твердий розчин з ОЦК структурою, упорядкованою за типом B2. Легування вольфрамом однофазного ГЦК сплаву Кантора FeCoNiCrMn , приводить до зміни фазового складу із формуванням суміші твердих розчинів на основі ГЦК та ОЦК ґраток, а також виділення інтерметаліду типу μ -фази (Fe_7W_6). При заміні марганцю на молібден, у сплаві FeCoNiCrMoW спостерігається значне збільшення долі ОЦК з 16 до 45 % ваг, а μ -фази з 23 до 40 % ваг.

З метою порівняння впливу ентропійного фактора на одержання боридів іншими методами, проведено дослідження структури та фазового складу високоентропійних боридів, отриманих за температури 2000 оС методом гарячого пресування (ГП) вихідних порошків диборидів. Відповідно до даних дифрактометрії, отримані матеріали $(\text{Zr,Hf,Ta})\text{B}_2$ та $(\text{Zr,Hf,Nb})\text{B}_2$ є багатофазними. В той же час, у сплаві $(\text{Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$, де кількість металевих компонентів збільшено до 4, зареєстровано практично однофазний твердий розчин зі структурою типу MeB_2 . Таким чином, збільшення конфігураційної ентропії сплаву сприяє формуванню однофазного твердого розчину на основі диборидів металів.

У четвертому розділі наведено результати дослідження фазового та структурного стану високоентропійних матеріалів після окиснення.

Під час тривалого високотемпературного окиснення при 900 °С протягом 50 годин на поверхні сплавів $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$ та AlCrMnFeCoNi формуються суцільні багатофазні оксидні плівки, які містять оксиди Mn_3O_4 , FeMnO_3 , шпінель NiMn_2O_4 та Al_2O_3 . При цьому в матриці сплавів відбувається спінодальний розпад впорядкованої ОЦК (B2) структури на суміш двох твердих розчинів, що мають ОЦК і ГЦК кристалічні структури та σ -фазу з тетрагональною ґраткою. У сплаві AlCrMnFeCoNi домінуючою фазою є ОЦК (51 % ваг), а у сплаві $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$ – ГЦК твердий розчин (44 % ваг.). Вміст σ -фази залежить від концентрації марганцю і становить 29 % ваг в еквіатомному сплаві та 18 % ваг у сплаві $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$.

Під час окиснення сплаву Кантора FeCoNiMnCr при 1000 °С тривалістю 1 годину на його поверхні спостерігається формування тонкої плівки із двох оксидів за участю марганцю Mn_3O_4 та MnFeO_3 . На дифракційній картині окалини сплаву FeCoNiCrMoWB чітко спостерігаються дифракційні піки, які відповідають оксиду NiMoO_4 та оксиборату типу $(\text{Co}_{1,5}\text{Me}_{0,5})(\text{BO}_3)\text{O}$. Утворення молібдату NiMoO_4 позитивно впливає на зниження швидкості окиснення, оскільки він володіє захисними властивостями.

У дисертації приведено загальні висновки, де належним чином сформульовано основні наукові та практичні результати дисертаційної роботи, які дозволили вирішити поставлені цілі та завдання. В завершенні роботи надано перелік із 173 джерел посилань

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи

Наукові результати дисертації висвітлені у 5 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 2 статті у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; 3 статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, з яких 2 статті у виданнях, віднесених до першого — третього квартилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports. Також результати дисертації були апробовані на 2 наукових фахових конференціях.

Публікації здобувача мають високий науковий рівень, а особистий внесок автора до них не викликає сумнівів. У всіх публікаціях дотримано принципів академічної доброчесності.

Таким чином, наукові результати описані в дисертаційній роботі повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. В роботі немає обґрунтування вибору матеріалів досліджень. Немає чіткого розуміння чому автор порівнює тверді розчини і сполуки, які названі в роботі середньо ентропійними диборидами. Зрозуміло, що їх структура якісно відрізняється і тому властивості, в тому числі твердість та модуль Юнга будуть відрізнятися також. Єдиним містком між твердим розчином і диборидами є введення бору до сплаву Кантора, чого недостатньо, тому що при цьому дибориди Титану, Гафнію, Цирконію, Ніобію та Танталу, які розглядаються в цій роботі в якості матеріалів дослідження, не утворюються.
2. Автор наводить у літературному огляді різницю у атомних розмірах як критерій утворення ВЕС. Ця різниця, як і ентальпія та ентропія змішування, концентрація валентних електронів, електронегативність у першу чергу є параметрами, що характеризують колективний вплив складових сплавів на структуру, фазовий склад та відповідно властивості. Самі ВЕС є сплавами з багатоелементною основою, які, як справедливо зазначено у літературному огляді, відрізняються спотворенням ґратки, ефектом коктейлю та інш. У цьому сенсі не зрозуміло чому в роботі ніяк не обговорюються зміни різниці у атомних розмірах, яка може слугувати мірилом спотворення ґратки. При наявності значної кількості даних рентгеноструктурного аналізу ніяк не обговорюються ефекти атомних зсувів, що є причиною зміцнення у ВЕС. Допомогою у розумінні такого зміцнення мав би стати аналіз за статтею Окамото (<https://doi.org/10.1063/1.4971371>), посилання на яку у роботі не знайдено, хоча вона присвячена саме сплаву Кантора і сплавам у його околі.
3. Ефекти зміцнення та різноманітних змін модуля Юнга носять якісний характер і не мають оцінки з точки зору того факту, що твердість є структурно чутливою характеристикою, а модуль Юнга ні. Недостає зв'язку з ефектами спотворення ґратки, які згадуються, але ніяк не оцінюються, про що йшла мова у попередньому зауваженні.
4. У меті роботи чітко визначено щодо пошуку взаємозв'язку між механічними властивостями, фазовим складом та структурою. Методологічно така постановка питання не є зовсім вірною, оскільки саме структура та фазовий склад визначають властивості, а не навпаки. Принагідно, треба зауважити, що у самій роботі першими йдуть саме структурні дослідження, а з механічних властивостей досліджені виключно твердість та модуль Юнга, при чому досліджено вплив окиснення, який займає значний об'єм у роботі та висновках, не згаданий у меті, а постає тільки як складова четвертого завдання.

В тексті дисертації є неточності та описки. Так на *стор. 36, у розділі 1.4, у 8 рядку зверху* написано: “Зі збільшенням вмісту твердість сплавів $\text{CrFeNiV}_{0,5}\text{W}_x\dots$ ”, - але не вказано, зі збільшенням якого елементу; на *стор. 90* замість сплаву FeCoNiMnCrAlB помилково вказано сплав FeCoNiMnCrB ; на *стор. 130* допущено технічну помилку: слід вказати правильні номери – (табл. 4.9, рис. 4.31) замість (табл. 4.10, рис. 4.30), тощо.

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок про дисертаційну роботу

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Науменка Максима Павловича на тему «Структурний стан та механічні властивості високоентропійних сплавів і боридів на основі 3d-перехідних металів з додаванням Al, Mo, W» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань «13 Механічна інженерія». Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6 – 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Науменко Максим Павлович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 13 – Механічна інженерія, за спеціальністю 132 – Матеріалознавство.

Офіційний опонент:

Заступник директора з наукової роботи
Інституту металофізики
імені Г.В. Курдюмова НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник



Георгій ФІРСТОВ

«02» червня 2025 року