

ВІДГУК

офіційного опонента Сергієнко Руслана Арсенійовича
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,
за спеціальністю 132 – Матеріалознавство,
в галузі знань 13 – Механічна інженерія

Актуальність теми дисертації.

Актуальність дисертаційної роботи обумовлена зростаючим науковим та прикладним інтересом до високоентропійних матеріалів, зокрема сплавів та боридів на основі перехідних металів, які демонструють унікальне поєднання властивостей — високу твердість, термостабільність, механічну міцність і зносостійкість. Завдяки цим характеристикам вони розглядаються, як перспективні матеріали для використання в умовах екстремальних навантажень, зокрема у високотемпературних реакторах, аерокосмічній техніці, енергетиці та виробництві надтвердих інструментів.

Незважаючи на значний потенціал високоентропійних сплавів та боридів, питання формування їх структури, фазових перетворень, стабільності та впливу хімічного складу на властивості все ще недостатньо вивчені. Особливо важливим є встановлення закономірностей між структурним станом та експлуатаційними характеристиками цих матеріалів, а також пошук ефективних методів їх синтезу з можливістю керування мікроструктурою.

Таким чином, робота є своєчасною та важливою для подальшого розвитку матеріалознавства, зокрема у напрямі створення нових функціональних матеріалів з прогнозованими властивостями. Отримані результати можуть стати основою для впровадження високоентропійних сплавів та середньо- та високоентропійних боридів у сучасне машинобудування, оборонну, авіаційну та енергетичну галузі.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукові положення, експериментальні результати та висновки дисертаційної роботи є достовірними завдяки застосуванню комплексу сучасних методів дослідження, серед яких рентгеноструктурний та мікрорентгеноспектральний аналізи, скануюча електронна мікроскопія,

металографія та мікроіндентування. Обґрунтованість отриманих даних підтверджена апробацією на міжнародних науково-практичних конференціях. Крім того, здобувачом опрацьовано значну кількість сучасних літературних джерел, що сприяло формуванню логічних та аргументованих висновків, безпосередньо пов'язаних із проведеними експериментальними дослідженнями.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

1) Встановлено вплив легування алюмінієм та бором на зміну кристалічної структури високоентропійного сплаву FeCoNiCrMn, перехід до впорядкованої ОЦК структури по типу B2 та зміну механізму деформації з дислокаційного ковзання на двійникування.

2) Систематично досліджено структурні та механічні властивості високоентропійних сплавів та їх боридів на основі 3d-перехідних металів, зокрема з додаванням Al, Mo, W. Найвищі значення твердості та модуля Юнга одержані на боридах FeCoNiMnCrWB та FeCoNiCrMoWB. Вперше зареєстровано високоентропійний оксид борату відповідних металів – $(Me)_2(BO_3)O$.

3) Показано позитивний ефект зменшення вмісту мангану у сплаві FeCoNiAlCrMn на його стійкість до окиснення та механічні властивості за рахунок формування більш щільних оксидів (Al_2O_3 і $NiMnO_4$) та виділення значно меншої кількості крихкої σ -фази, відповідно.

4) Вперше встановлено утворення суцільних багатофазних оксидних плівок на поверхні зразків сплавів FeCoNiAlCrMn_{0,5} та FeCoNiAlCrMn після тривалого високотемпературного окиснення. Виявлено спінодальний розпад впорядкованої ОЦК (B2)-структури на суміш двох твердих розчинів ОЦК, ГЦК та σ -фази.

5) Вперше показано утворення однофазного твердого розчину $(Zr,Hf,Nb,Ta)B_2$ із гексагональною структурою при введенні четвертого металевого елемента до потрібних багатофазних боридів $(Zr,Hf,Nb)B_2$ та $(Zr,Hf,Ta)B_2$ за рахунок зростання конфігураційної ентропії змішування.

Отримані результати та положення наукової новизни відзначаються високим рівнем професіоналізму, обґрунтованості та достовірності. Про високу якість даної наукової роботи та релевантність результатів свідчають 3 публікації у наукових виданнях, що індексуються базою даних Scopus (Q2-Q4) та доповіді на 2 міжнародних наукових конференціях, які підтверджують актуальність, цінність та достатню апробованість даної роботи у глобальному науковому товаристві.

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».

Зміст дисертаційної роботи відповідає назві теми, висновки містять аргументовані положення щодо наукової новизни та повністю узгоджуються із поставленими автором завданнями дослідження. Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям Інженерія високоентропійних сплавів та сполук.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, які складають 2,81 % (найбільша схожість припадає на власні опубліковані праці), 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 актуальність теми дисертації, окреслено мету дослідження та науково-технічні завдання, необхідні для його виконання, представлені методи досліджень, вказані новизна і практичне значення отриманих результатів, наведені відомості щодо особистого внеску здобувача, апробацію, публікації, структура та обсяг дисертації.

У першому розділі проведено аналіз літературних джерел, присвячених основним характеристикам і властивостям багатокомпонентних систем із складом наближеним до еквімолярного, відомих як високоентропійні сплави (ВЕС). Описано основні методи їхнього синтезу та емпіричні параметри, що використовуються для прогнозування й утворення таких сплавів. На основі одержаних даних сформульовано мету та завдання даного дослідження.

У другому розділі описуються вихідні матеріали, методика отримання сплавів і методи їх дослідження. Сплави виготовляли аргонно-дуговою плавкою із металів високої чистоти у середовищі аргону. Визначення хімічного складу, кристалічної структури та фізико-механічних властивостей здійснювали рентгенівським аналізом, мікроіндентуванням і електронною мікроскопією.

У третьому розділі досліджено фазовий склад та кристалічну структуру високоентропійних сплавів після аргонно-дугового переплаву з урахуванням валентної електронної концентрації (VEC). Показано, що для $VEC > 7,5$ характерним є формування гранецентрованої кубічної (ГЦК) структури, притаманне сплаву Кантора (FeCoNiMnCr). У діапазоні 6,8–7,5 ел/ат можлива поява суміші фаз ГЦК + ОЦК, а при $VEC < 6,8$ переважає об'ємноцентрована кубічна (ОЦК) фаза.

Легування сплаву Кантора елементами, такими як Al, W та B, впливає на фазову стабільність і морфологію. Зменшення VEC до 7,2 (при додаванні Al) сприяє утворенню однофазної ОЦК структури, яка упорядкована за типом B2. Легування W спричиняє утворення багатофазної структури, зокрема розчинів з ГЦК, ОЦК ґратками та μ -фазою (Fe₇W₆). Додавання бору сприяє формуванню боридів (FeW₂B₂, WB, (Cr,Fe)₂₃B₆) та подрібненню дендритної структури.

Заміна Mn на Mo призводить до зростання частки розчину з ОЦК ґраткою і μ -фази, а введення бору в таких системах зумовлює утворення до п'яти боридних фаз, які мають різний тип кристалічної структури – (MoW)B, MeB₂, Fe₂B, Ni₃B та Ni₂₁Mo₂B₆.

Для порівняння впливу ентропійного фактора в інших умовах було досліджено структуру боридних твердих розчинів, отриманих методом гарячого пресування при 2000 °C. Показано, що багатокомпонентні системи (Zr,Hf,Nb,Ta)B₂ демонструють утворення практично однофазного твердого розчину MeB₂. Збільшення конфігураційної ентропії сприяє стабілізації однофазної структури, незважаючи на відмінності в енергії утворення окремих компонентів.

Отримані результати вказують на ключову роль VEC, легувальних елементів та ентропії змішування у формуванні структури і фазового складу високоентропійних матеріалів.

У четвертому розділі наведено результати дослідження фазового та структурного стану високоентропійних матеріалів після окиснення. Показано, що при тривалому окисненні сплавів AlCrMnFeCoNi та AlCrMn_{0,5}FeCoNi за температури 900 °C протягом 50 годин на їхній поверхні формуються суцільні багатофазні оксидні плівки. Основними продуктами окиснення є Mn₃O₄, FeMnO₃, NiMn₂O₄ та Al₂O₃. У металевій матриці відбувається спінодальний розпад впорядкованої ОЦК (B2) структури на суміш двох твердих розчинів, що мають ОЦК і ГЦК кристалічні структури та σ-фази, вміст якої залежить від концентрації марганцю.

Під час окиснення сплаву Кантора FeCoNiMnCr при 1000 °C утворюється тонкий шар оксидів Mn₃O₄ і MnFeO₃. Легування вольфрамом призводить до формування пористої окалини з оксидом WO₃, який здатен випаровуватись при високих температурах. Введення бору сприяє утворенню високоентропійного оксиду типу Mn(MeO₄), що містить більшість елементів сплаву та характеризується збільшеними параметрами ґратки за рахунок можливого втілення атомів бору в ґратку де вони займають міжвузельні позиції.

Окиснення сплаву без марганцю FeCoNiCrMoW супроводжується утворенням рихлої багатофазної окалини з тріщинами, до складу якої входять 4 типи оксидів – CoWO₄, CoMoO₄, Cr₂WO₆ та CrWO₄. У сплаві з бором (FeCoNiCrMoWB) формується товста (до 1400 мкм) пориста окалина, яка частково осипається. Основними фазами є NiMoO₄ та оксоборат (Co_{1,5}Me_{0,5})(BO₃)O, що покращують окиснювальну стійкість.

У сплавах FeCoNiAlVMo і FeCoNiAlVMoB спостерігається утворення різних оксидів ванадію — V₃O₅ та V₂O₅, останній з яких має низьку температуру плавлення і сприяє активному окисненню сплаву з бором. При окисненні сплавів FeCoNiAlVMo та FeCoNiAlVMoB також формується окалина на основі молібдату NiMoO₄.

Отримані результати демонструють значний вплив складу сплаву та температури на механізми та продукти високотемпературного окиснення.

У загальних висновках дисертації належним чином сформульовано основні наукові та практичні результати дисертаційної роботи, які дозволили вирішити поставлені цілі та завдання. В завершенні роботи наведено 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 віднесених до другого – четвертого квартилів (Q2 - Q4) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports. Також результати дисертації були апробовані на 2 наукових фахових конференціях.

Дисертація здобувача не містить елементів плагіату чи фальсифікації, а схожість тексту з відкритими джерелами є мінімальною. Всі основні наукові результати, представлені в дисертаційній роботі здобувача, повністю відображено в його наукових публікаціях з дотриманням принципів академічної доброчесності. Їх високий рівень обумовлений належністю науково-періодичних видань, в яких опубліковано статті здобувача, до другого-четвертого квартилів.

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

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

Разом із загальною позитивною оцінкою роботи, дисертація не позбавлена деяких недоліків:

1. Не зовсім коректно сформульовано *предмет дослідження*, тому що не можуть формуватися механічні властивості, формується склад і структура. Краще було б переписати так: «закономірності формування фазового складу, кристалічної структури фаз, та їхній вплив на механічні властивості багатокомпонентних високоентропійних сплавів та боридів».

2. Щоб дотримуватися єдиного стилю написання, у змісті та тексті дисертації пункт 3.4 краще було б назвати, як «*Структурно-фазовий стан сплавів FeCoNiCrMoW та FeCoNiCrMoWB*».

3. Вираз «доля фази» варто виправити на «частка фази» (таблиці 3.5, 3.6, 3.9, 3.10, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9). У термінології української мови слово «доля» має дещо інше значення, а «частка» більш коректно передає поняття пропорції або відсоткового співвідношення.

4. Вираз «енергія формування» фаз (стор. 5, 89, 94, 135) є калькою з англійської мови, проте українською мовою краще написати «енергія утворення». Окрім того, перед значеннями енергії слід зазначити знак, що вказує на поглинання або виділення тепла при утворенні фази.

5. Як при виконанні роботи контролювався вміст бору? Метод рентгенофлуоресцентного аналізу не дозволяє визначити вміст легких елементів.

6. Не наведено довірчі інтервали, що унеможливорює коректне порівняння даних. Довірчі інтервали слід додати на рисунках 4.1, 4.26. Без статистичної обробки даних неможливо правильно оцінити характер зміни функції, а також

некоректно з'єднувати точки ламаною лінією (рисунки 4.1, 4.26). На *рисунку 4.33 та в таблиці 3.14* також слід зазначити довірчі інтервали для вимірної твердості H_{IT} .

7. Не зрозуміло, на який спектральний аналіз спирався автор, коли навів хімічні формули в *таблицях 3.3 та 3.4 у розділі 3.2*: $MnCoNiCuIn_5$, $MnCoNiCuGe_5$. Якщо брати до уваги спектри 3 у цих таблицях, то коректно писати: $Mn_{1,9}CoNiCuIn_{0,3}$, $Mn_{1,9}CoNiCu_{1,1}Ge_{0,35}$, хоча ці формули лише приблизно відображають атомні концентрації.

В тексті дисертації є технічні помилки та описки. Так на *стор. 31, замість «ентропій змішування»* вказано «ентальпій змішування», у 5 рядку знизу написано «наструктурні лінії» замість «надструктурні лінії», на *стор. 34, на стор. 38*, словосполучення «напівкристалічна структура» правильніше замінити на «аморфно-кристалічна структура». Треба перевірити дробові числові значення в тексті, зокрема в таблицях 3.9 (*стор. 76*) та 3.12 (*стор. 38*), і уніфікувати їх написання: після цілого числа слід ставити кому, а не крапку.

На *стор. 58* таблиця 2.1 помилково пронумерована, як 2.5, на *стор. 83, у третьому рядку зверху* двічі використано слово «перелічені», що є стилістичною помилкою, на *стор. 86, у четвертому рядку зверху* помилково зазначено рисунок 5.2 замість рисунка 3.20, у *розділі 4.1, на сторінках 103 і 104* номери рисунків 6 і 7 слід замінити на рисунки 4.6 і 4.7.

На *стор. 114, у рівнянні реакції* $W + 1/2Cr_2O_3 + 5/3O_2 \rightarrow CrWO_4$ (рівняння 4.3), коефіцієнт $5/3$ є неправильним; правильне значення – $5/4$. Реакцію слід записати у вигляді: $4W + 2Cr_2O_3 + 5O_2 \rightarrow 4CrWO_4$, на *сторінці 130, у розділі 4.6* допущено технічну помилку: слід вказати правильні номери – (табл. 4.9, рис. 4.31) замість (табл. 4.10, рис. 4.30).

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:

Старший науковий співробітник
Фізико-технологічного інституту
металів та сплавів НАН України,
кандидат технічних наук,
старший дослідник



Руслан СЕРГІЄНКО



« 02 » березня 2025 року