

РЕЦЕНЗІЯ

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.

В останні роки великий науковий і практичний інтерес представляє новий клас металевих матеріалів, що отримав назву «високоентропійні сплави» (ВЕС). Висока ентропія змішування у сплавах за наявності п'яти і більше металевих компонентів, близьких до еквіатомного складу, зумовлює формування такого структурно-фазового стану, що забезпечує унікальні фізико-механічні властивості. За твердістю, жароміцністю, корозійною стійкістю, зносостійкістю та термостабільністю ВЕС успішно конкурують із традиційними сплавами спеціального призначення. В них, як правило, утворюються прості фази на основі твердих розчинів заміщення з ОЦК чи ГЦК кристалічної структурою. У деяких ВЕС можливе формування інтерметалевих сполук, типових для простих систем. В даний час досліджується велика кількість ВЕС різних композицій, у тому числі з додаванням малих кількостей інших елементів.

Основна мета сучасних досліджень ВЕС полягає у встановленні закономірностей впливу на структуру та механічні властивості таких фізичних параметрів, як розмір атомів компонентів, ентальпії змішування, електронегативності, електронної концентрації тощо. У той же час, фізична природа унікальних властивостей ВЕС поки що не має однозначної інтерпретації. Зокрема, вони демонструють високу міцність у литому, відпаленому та деформованому станах у широкому діапазоні температур. Вважається, що це пов'язано із значним спотворенням кристалічної ґратки, спричиненим твердорозчинним зміцненням за рахунок наявності атомів різнорідних металів. Додаткове зміцнення можливе завдяки формуванню наноструктур або структур, пов'язаних зі спінодальним розпадом.

Окрім високої міцності, ВЕС характеризуються термостабільністю структури та властивостей і високою зносостійкістю. Важливою перевагою цих сплавів є також можливість регулювання їхньої структури шляхом зміни концентрації вихідних елементів, що дозволяє суттєво покращувати фізико-механічні властивості без необхідності застосування складних режимів термічної обробки. Водночас у наявних літературних джерелах лише частково висвітлюється вплив концентрації хімічних елементів ВЕС на формування

наперед заданого структурно-фазового стану, що у значній мірі обмежує розуміння закономірностей цих процесів.

Тому вивчення змін структури нового класу високоентропійних сплавів і боридів на основі 3d-перехідних металів з додаванням Al, Mo, W, а також встановлення взаємозв'язків між їхнім хімічним і фазовим складом, структурою та фізико-механічними властивостями є важливим завданням сучасного матеріалознавства, як галузі знань. Це відкриває перспективи керованої модифікації структурного та фазового стану ВЕС для практичного застосування у багатьох галузях промисловості, зокрема машинобудуванні. Оскільки дисертаційна робота Науменка Максима Павловича спрямована на вирішення саме цієї важливої науково-технічної проблеми, це засвідчує її актуальність та своєчасність.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

- вперше встановлено, що легування сплаву FeCoNiCrMn з ГЦК кристалічною структурою атомами Al змінює кристалічну ґратку сплаву FeCoNiCrMnAl на ОЦК впорядковану за типом В2, а подальше додавання бору до цього сплаву зумовлює зниження його твердості внаслідок зміни механізму деформації з дислокаційного ковзання на двійникування;

- вперше на основі систематичних досліджень структурного стану та механічних властивостей ВЕС та їх боридів на основі 3d-перехідних металів з додаванням Al, Mo, W встановлено, що найвищі значення твердості та модулю Юнга притаманні боридам складу FeCoNiMnCrWB та FeCoNiCrMoWB; при цьому основною фазою окалини під час окиснення цих боридів є високоентропійний оксид борату відповідних металів – $(Me)_2(BO_3)O$, наявність якого у ВЕС раніше не реєструвалась дифракційними методами;

- вперше показано, що зниження кількості Mn в сплаві FeCoNiAlCrMn удвічі, не тільки позитивно впливає на його стійкість до окиснення, а і покращує механічні властивості завдяки зменшенню кількості крихкої σ -фази;

- вперше встановлено, що під час тривалого (50 годин) високотемпературного (900 °C) окиснення на поверхні сплавів FeCoNiAlCrMn_{0,5} та FeCoNiAlCrMn формуються суцільні багатофазні плівки, які містять оксиди Mn₃O₄, FeMnO₃, шпінель NiMn₂O₄ та Al₂O₃; при цьому матриця цих ВЕС зазнає спінодального розпаду впорядкованої ОЦК (В2) структури на суміш двох твердих розчинів з ОЦК- і ГЦК-кристалічною структурою та σ -фазу;

- вперше показано, що зростання конфігураційної ентропії змішування за умови додавання 4-го металевого елемента до складу потрібних багатофазних

боридів $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb})\text{B}_2$ та $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2$, зумовлює формування однофазного твердого розчину $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ із гексагональною кристалічною структурою.

Отримані в дисертації наукові результати в достатній мірі обґрунтовані та відповідають меті і завданням дослідження. Експериментальні результати дослідження отримані автором особисто і засвідчують високий рівень його наукової кваліфікації оскільки опубліковані у періодичних виданнях, що індексуються наукометричними базами даних (Scopus, Web of Science Core Collection).

Наукові дослідження виконані здобувачем під керівництвом доктора фізико-математичних наук, професора Карпця Мирослава Васильовича відповідно до плану наукових досліджень кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки з використанням технологічних можливостей лабораторій кафедри та Центру колективного користування науковим обладнанням НН ІМЗ ім. Є.О. Патона.

Отже, поставлене в дисертаційній роботі наукове завдання – встановлення взаємозв'язку між механічними властивостями та фазовим складом і кристалічною структурою фаз у високоентропійних сплавах та боридах, виконане повністю, а здобувач – Науменко Максим Павлович – 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 напрямком досліджень відповідно до освітньої програми Матеріалознавство.

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність вагомого особистого внеску здобувача до наукового напрямку «Інженерія високоентропійних сплавів та сполук».

За результатами аналізу звіту подібності 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.

Мова та стиль викладення результатів

Дисертаційна робота написана українською мовою з використанням загальноприйнятої термінології у галузі матеріалознавства. Наукові результати викладено логічно і послідовно з дотриманням наукового стилю мовлення.

Дисертація складається з анотації, вступу, 4 розділів, висновків, списку літератури. Загальний обсяг дисертації складає 55 сторінок.

Анотація відображає основні положення дисертації, містить стислий опис роботи і відповідає змісту дисертаційної роботи.

У вступі надається загальна характеристика дослідження: обґрунтовано його актуальність та визначено зв'язок із науковими напрямками. Сформульовано мету й основні завдання, окреслено об'єкт і предмет дослідження. Описано наукову новизну отриманих результатів, їхню практичну значущість, а також особистий внесок автора. Надано відомості щодо апробацію результатів, опублікованих наукових праць автора, а також наведено структуру та загальний обсяг дисертації. Аналіз цієї інформації свідчить, що здобувач брав повноцінну участь у всіх етапах дослідження.

У першому розділі проведено аналіз літературних джерел, присвячених основним характеристикам і властивостям багатокомпонентних сплавів із складом наближеним до еквімолярного, відомих як ВЕС. Описано основні методи їхнього синтезу та емпіричні параметри, що використовуються для прогнозування та утворення таких сплавів. Розглянуто структурні особливості ВЕС і проведено їх порівняння з широко відомими кристалічними та аморфними сплавами.

Другий розділ присвячений опису вихідних матеріалів, методики отримання сплавів та методів експериментальних досліджень, що були використані у дисертаційній роботі. Усі об'єкти дослідження виготовлені методом аргонно-дугової плавки у захисній атмосфері аргону. Наведено основні характеристики кожного з використаних сучасних експериментальних методів дослідження – X-променевого аналізу, електронної мікроскопії, мікроіндентування. Особливу увагу приділено рентгеноструктурним дослідженням, які складають основу роботи, в якій проведено аналіз великої кількості багатофазних зразків із низькосиметричними кристалічними структурами.

У третьому розділі представлено результати дослідження ВЕС після аргонно-дугового переплаву. Проведено аналіз валентної електронної концентрації (VEC) для різних складів ВЕС, який дозволив передбачити їхню кристалічну структуру. Досліджено особливості структурного стану ВЕС після отримання. Легування W однофазного ГЦК-сплаву Кантора $FeCoNiCrMn$ зумовлює зміни фазового складу із формуванням суміші твердих розчинів на основі ГЦК- та ОЦК-граток, а також виділення інтерметаліду типу μ -фази (Fe_7W_6). Додавання бору сприяє відхиленню від правила визначення складу за правилом VEC і сприяє утворенню 3-х боридних фаз – FeW_2B_2 та WB з тетрагональною і орторомбічною структурою та $(Cr,Fe)_{23}B_6$ з кубічною структурою. За умов заміни марганцю на молібден, у сплаві $FeCoNiCrMoW$ спостерігається значне збільшення кількості як ОЦК-фази (з 16 до 45 ваг.%), так і μ -фази (з 23 до 40 ваг. %).

З метою порівняння впливу ентропійного фактору на процеси одержання високоентропійних боридів, проведено дослідження їхньої структури та фазового складу після одержання іншим методом, а саме гарячого пресування вихідних порошків диборидів. Однофазні дибориди (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2) використано для отримання різних твердих розчинів. Консолідацію середньоентропійних твердих розчинів ($(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{B}_2$, $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb})\text{B}_2$, $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2$, $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$) проведено гарячим пресуванням у атмосфері CO/CO_2 . Відповідно до даних дифрактометрії, отримані матеріали $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2$ та $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb})\text{B}_2$ є багатофазними. Однак сплав $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$, у якому кількість металевих компонентів збільшено до 4, виявився однофазним твердим розчином зі структурою типу MeB_2 . Тобто збільшення конфігураційної ентропії ВЕС сприяє формуванню однофазного твердого розчину на основі диборидів металів.

Четвертий розділ присвячений дослідженням фазового та структурного стану ВЕС після окиснення. Під час тривалого високотемпературного окиснення за температури 900°C упродовж 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 (B_2) структури на суміш двох твердих розчинів з ОЦК і ГЦК-кристалічною структурою та σ -фази з тетрагональною ґраткою.

Під час окиснення сплаву Кантора FeCoNiMnCr за температури 1000°C упродовж години на його поверхні формується тонка плівка з двох оксидних фаз марганцю – Mn_3O_4 та MnFeO_3 . Після окиснення сплаву FeCoNiCrMoW за аналогічних умов виявлено наявність 4 типів оксидів – CoWO_4 та CoMoO_4 з моноклінною кристалічною структурою, а також Cr_2WO_6 з тетрагональною і CrWO_4 з ромбічною ґраткою. На дифракційній картині від окалини сплаву FeCoNiCrMoW спостерігаються дифракційні рефлексії від оксиду NiMoO_4 та оксиборату типу $(\text{Co}_{1.5}\text{Me}_{0.5})(\text{BO}_3)\text{O}$. Утворення фази NiMoO_4 позитивно впливає на зниження швидкості окиснення.

Наприкінці роботи сформульовано загальні висновки дисертаційного дослідження та наведено перелік із 173 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, 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 другого – третього квартилів

відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports.

Також результати дисертації апробовані на 2 фахових конференціях.

Всі основні наукові результати, представлені в дисертаційній роботі, повністю відображено в наукових публікаціях з дотриманням принципів академічної доброчесності. Особистий внесок здобувача в публікаціях у співавторстві є вагомим та не викликає сумніву.

Таким чином, наукові результати, що представлені у дисертаційній роботі, повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

Разом із загальною позитивною оцінкою роботи, в дисертації також наявні певні дискусійні моменти, які потребують додаткового уточнення:

1. Під час одержання зразків ВЕС дуговим переплавом в атмосфері аргону (стор. 47) можливе випаровування металів з низькою температурою плавлення. Яким чином здійснювався контроль хімічного складу сплавів в процесі плавлення?
2. У табл. 3.8 на стор. 74 зазначено вміст елементів у вибіркових 4 точках поверхні сплаву FeCoNiCrMoWB. Яким боридам відповідає хімічний склад, наведений для цих точок у таблиці 3.8? Мапи хімічного складу (рис. 3.12) не є інформативними (рис. 3.12, д, е, ж, з є однаковими, а рис. 3.12, є взагалі не несе ніякої інформації щодо наявності бору).
3. Заміна марганцю на молібден у сплаві FeCoNiCrMnW (стор. 75) зумовлює збільшення кількості ОЦК-фази з 16 до 45 %, а μ -фази – з 23 до 40 % у ВЕС складу FeCoNiCrMoW. З чим пов'язана така зміна фазового складу?
4. На поверхні сплаву FeCoNiMnCrAl після окиснення за температури 900 °C тривалістю 10 годин (стор. 97, рис. 4.3) утворюються два оксиди марганцю – Mn_3O_4 та складні високоентропійні оксиди зі структурою шпінелі $MeMn_2O_4$. Чи є ізоструктурними ці оксиди, враховуючи їх однакову стехіометрію за металічною та кисневою підґратками? Після окиснення упродовж 50 годин зникають рефлекси від оксиду Al_2O_3 . Яка причина такого явища і що автор має на увазі під зоною внутрішнього окиснення або внутрішнього шару Al_2O_3 (стор. 101)? Як саме структура цієї зони залежить від вмісту марганцю?
5. В процесі дослідження мікроструктури матриці сплаву FeCoNiAlVMoB після відпалу автором виявлено спрямоване виділення голчастого бориду, на відміну від його хаотичної орієнтації у вихідному стані (рис. 4.32, стор. 131)». Які природа та механізм саме такого структуроутворення?

У роботі допущено також декілька неточностей. Спостерігаються порушення пунктуації та граматичні помилки, наприклад, на стор. 34 у таблиці 1.3 написано «у фахах» замість «у фазах», на стор. 77 у слові «аналіз» пропущено букву «з», на стор. 80 помилково вказано таблицю 3.12 замість

таблиці 3.11, на стор. 109 помилково вказано номер таблиці 4.7 замість 4.6, на стор. 124 замість «рис. 4.25, д-є» потрібно вказати «рис. 4.25, д-ж», на стор. 135 вказано «у фазах формується», початок речення «за наявності.. (п.17) має бути з великої літери тощо.

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними, не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів і не впливають на загальну 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 важливе наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань «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 12.01.2022 р. № 44.

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

Рецензент:

Професор 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»
доктор фізико-математичних наук,
професор

