Відгук

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **Швед Олени Василівни**

«Структурні зміни та фазові перетворення у аморфних та кристалічних сплавах систем Al-Ni-Hf(Zr),Al-V та Al-Fe-V(Nb) представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.13- фізика металів

Важливою проблемою для будь-яких конструкційних матеріалів є збільшення їх міцності без втрати високої пластичності, що вимагає фундаментальних знань про їх атомну будову і фізичні властивості та є важливим практичним завданням. Класичними методами збільшення міцності алюмінієвих сплавів є легування їх хімічними елементами та використання термічної обробки, що практично вичерпало свої можливості. Значні можливості підвищення механічних параметрів, зокрема, алюмінієвих сплавів пов'язують з використанням методу швидкого охолодження, який завдяки реалізації процесу переходу розплаву у твердий стан в екстремально нерівноважних умовах дозволяє отримати структурні та фазові стани (зокрема аморфні, квазікристалічні і нанокристалічні) з унікальними фізичними властивостями. Нові можливості відкривають квазікристалічні фази, які завдяки нехарактерному для традиційних рівноважних сплавів розташуванню атомів у ґратці та уповільненню процесів дифузії можуть сприяти збереженню високого рівня міцності та твердості за високих температур. Аналогічно значний прогрес досягнуто, коли в алюмінієвій матриці присутні інші фази наномасштабного розміру. Тобто, відкриваються можливості формування нанокомпозитних систем, у яких алюмінієва матриця у кристалічному чи аморфному станах забезпечуватиме високу пластичність, а нанорозмірні фази різного складу і структури та різної термодинамічної стабільності – покращення інших механічних властивостей.

Для цілеспрямованого формування таких сплавів з прогнозованими властивостями важливо знати не лише фазовий склад, але і структурні зміни, які відбуваються при рівноважних та нерівноважних змінах температури та інших термодинамічних параметрів, що і стало головною метою дисертаційного дослідження та сприятиме розв'язанню важливих фундаментальних і прикладних завдань фізики металів.

Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрямами досліджень кафедри фізики металів фізичного факультету Львівського

національного університету імені Івана Франка відповідно до держбюджетних тем.

До найбільш важливих і нових наукових результатів отриманих дисертантом можна віднести те, що у дисертаційній роботі вперше:

1. Встановлено послідовність фазоутворення при кристалізації аморфних сплавів системи Al–Fe–Nb та структурні зміни в нанокристалічних фазах, а також визначено умови формування нанокристалів у аморфній матриці.

2. Вперше показано, що у збагачених алюмінієм швидко загартованих сплавах системи Al–Fe–V утворюється двофазна квазікристалічна система з різними періодами квазіґраток, і при зростанні вмісту перехідного елемента зростає вміст квазікристалічної фази з більшим значенням параметра квазігратки, що супроводжується значним збільшенням мікротвердості.

3. Виявлено, що збагачені алюмінієм швидко загартовані сплави систем Al–Ni–Hf(Zr) мають дрібнокристалічну будову. Вперше встановлено, що механічна обробка у водні псевдобінарних фаз Лавеса системи Al–Ni–Hf призводить до нанокристалізації та часткової аморфізації сплавів з появою феромагнітних властивостей, а наступна термообробка ініціює розпад сплавів на гідриди металів та нанокристалічний нікель без утворення гідридів фаз Лавеса.

4. Досліджено кристалічні структури окремих алюмінідів систем Al–Ni–Hf(Zr). Вперше виявлено існування значних областей гомогенності фаз на основі алюмінію, та наявність системі Al–Ni–Zr потрійної рівноваги $Zr_6Ni_8Al_{15}$ – AlNi – $ZrNi_xAl_{2-x}$ за 523 та 1073 K. Вперше встановлено, що фаза $Zr_6Ni_8Al_{15}$ евтектоїдно розпадається на AlNi і $ZrNi_xAl_{2-x}$ (CT – $MgCu_2$).

5. Виявлено, що температурні залежності питомого електроопору усіх досліджуваних сполук апроксимуються моделлю Блоха–Грюнайзена–Мотта, а псевдобінарні фази Лавеса обох систем можуть виявляти надпровідність або Кондо ефект залежно від складу синтезованих сплавів.

Ряд отриманих автором нових результатів мають вагоме практичне значення. Зокрема, отримані результати структурних досліджень та вимірювань фізичних властивостей дають важливу інформацію для цілеспрямованого синтезу нових сплавів алюмінію з перехідними металами для використання в авіаційній і ракетобудівній техніці, машинобудуванні та електрохімічній промисловості. Сплави на основі псевдобінарних фаз Лавеса систем Al–Ni–Hf(Zr) можуть бути застосовані у водневій енергетиці як накопичувачі водню.

Достовірність одержаних результатів визначається використанням комплексу сучасних взаємодоповнюючих експериментальних методик,

порівнянням одержаних результатів з опублікованими даними для відповідних аналогів досліджуваних об’єктів, широкою апробацією та обговоренням результатів на наукових форумах різних рівнів.

Значимість особистого внеску дисертанта полягає в огляді літератури за темою досліджень, підготовці зразків для проведення досліджень, аналізі та інтерпретації експериментальних результатів, участі у формулюванні висновків та підготовці наукових публікацій. Дисертація написана за матеріалами наукових досліджень, які виконувалися за участю автора.

Основні результати дисертаційної роботи вчасно опубліковані та викладені в 14 наукових працях, з них 7 статей у фахових журналах, з яких 4 – у наукових виданнях , які включені до міжнародної наукометричної бази «Scopus» та 7 тез доповідей на наукових конференціях.

Автореферат дисертації достатньо повною мірою відображає зміст опублікованих наукових праць та дає повну уяву про зміст дисертації. Дисертаційна робота є закінченим науковим дослідженням у рамках поставленого завдання.

Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатку А. Робота містить 154 сторінки, зокрема, 20 таблиць, 50 рисунків та список використаних джерел із 130 бібліографічних посилань.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання роботи, описано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Наведено публікації за темою дисертації, відомості про апробацію результатів роботи та особистий внесок здобувача. Вказано структуру і обсяг дисертації.

У **першому розділі** наведені результати аналізу основних робіт з фізики аморфних і нанокристалічних металевих сплавів, розглянуто існуючі моделі структури АМС, особливості структуроутворення та механізми структурних змін, а також взаємозв’язок структурних станів із фізичними властивостями сплавів. Розглянуто особливості формування сплавів алюмінію з перехідними металами та можливості використання надшвидкого гартування як найперспективнішим методом нерівноважного фазоутворення. Здійснено аналіз рівноважних діаграм стану досліджуваних систем та структур відомих кристалічних сполук.

У **другому розділі** описано методики синтезу рівноважних та нерівноважних сплавів алюмінію та методи дослідження їх структури, елементного складу, магнітних властивостей та мікротвердості.

У **третьому розділі “Дослідження швидко загартованих сплавів систем Al–Fe–Nb(V)”** наведено результати структурних досліджень швидко

загартованих сплавів систем Al–Fe–V та Al–Fe–Nb за різних складів та температур відпалу.

Встановлено, що збагачені алюмінієм (≥90 ат.% Al) швидко загартовані сплави системи Al–Fe–Nb, є аморфними, та при нагріванні кристалізуються з утворенням метастабільної сполуки Al_6Fe, яка при досягненні температури 733 K перетворюється у термодинамічно стабільну фазу $Al_{13}Fe_4$. Така послідовність змін фазового складу супроводжуватиме зміну основних фізичних властивостей (механічних, електричних, магнітних). Швидке гартування алюмінієвих сплавів, склад яких відповідає загальній формулі $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$, призводить до формування нанокристалічної алюмінієвої матриці, в якій одночасно утворюються дві квазікристалічні ікосаедричні фази з різними значеннями параметрів квазіґраток. Зростання вмісту перехідного металу у сплавах $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$ сприяє збільшенню вмісту квазікристалічної фази із більшим значенням параметра квазіґратки, що в свою чергу сприяє підвищенню інтегральної мікротвердості майже в чотири рази при збільшенні сумарного вмісту перехідних елементів від 6 до 12 ат. %.

У четвертому розділі наведено результати дослідження особливостей структуроутворення сплавів Al–Ni–Hf(Zr) в умовах швидкого гартування, рівноважної кристалізації за різних температур відпалу та механічної обробки під тиском водню. Показано, що збагачені алюмінієм сплави одержані методом швидкого гартування мають кристалічну структуру, а за фазовим складом відповідають рівновагам відомих із літературних даних діаграм стану.

Виявлено, що сплави систем Al–Ni–Zr(Hf), синтезовані методом швидкого гартування, мають кристалічну будову. Наслідком водневої обробки сплавів Al–Ni–Zr(Hf) є нанокристалізація і часткова аморфізація, а також поява феромагнітних властивостей у фаз СТ $MgCu_2$ та $MgZn_2$ системи Al–Ni–Hf, викликана зміною електронної будови. Подальша термічна обробка частково аморфізованих сплавів $Al_{2-x}Ni_xHf$ призводить до розпаду фаз на гідриди металів. Показано, що у збагаченій алюмінієм ділянці діаграми стану Al–Ni–Zr при температурах 525 та 1075 K існує не встановлена до цього часу потрійна рівновага між фазами $Zr_6Ni_8Al_{15}$, NiAl і фазою Лавеса $ZrNi_xAl_{2-x}$. Вперше виявлено, що сполуки $Zr_6Ni_8Al_{15}$ і $ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$ володіють значних розмірів областями гомогенності, а також встановлено існування у діаграмі стану Al–Ni–Zr невідомої хімічної сполуки. Аналіз фазового складу зразка за різних температур відпалу вказує на евтектоїдне перетворення сполуки $Zr_6Ni_8Al_{15}$.

У п’ятому розділі наведено результати дослідження електроопору структур сполук систем Al-Ni-Zr(Hf).Низькотемпературна поведінка

питомого електроопору досліджуваних сполук системи Al–Ni–Zr: ZrNiAl, Zr_5Ni_4Al, Zr_6NiAl_2 та $ZrNi_xAl_{2-x}$ виявляє металічний характер. Вперше встановлено, що мікрокристали фаз Лавеса $ZrNi_xAl_{2-x}$ (СТ $MgCu_2$) виявляють перехід у надпровідний стан за температури 1,5 К, а фази $HfNi_xAl_{2-x}$ (СТ $MgCu_2$) – за 0,9 К при складах, які відповідають мінімальній концентрації нікелю в межах інтервалів гомогенності. Показано, що при максимальному вмісті нікелю в позиції Cu питомий електроопір сплавів має кондоподібну поведінку.

Таким чином, на основі проведеного аналізу основного змісту дисертаційної роботи можна зробити висновок про те, що основна її мета досягнута завдяки успішному виконанню завдань роботи . Завдання та методи досліджень кожного розділу пов’язані між собою та підпорядковані основній меті дисертаційного дослідження. Робота носить цілісний і оригінальний характер, оскільки передбачає розробку методики одержання структурованого матеріалу, вивчення його властивостей та прогнозування можливостей використання спостережуваних ефектів для практичних цілей підвищення міцності конструкційних матеріалів.

При загальному позитивному враженні від дисертаційної роботи у ній зустрічаються окремі недоліки, а саме:

1. Методом швидкого гартування у системах Al-Ni-Zr(Hf)одержано сплави складів $Al_{84}Ni_8Hf(Zr)_8$ у кристалічному стані. Натомість, високо-енергетичною обробкою у водні аморфізували сплави, що відповідають фазам Лавеса і мають склади зі співвідношенням компонентів 65-12-33. Таким чином, досліджувані сплави були збагачені алюмінієм, але було б цікаво вивчити ці сплави для іншої концентрації.
2. У розділі 3 дисертації описано структурний стан загартованих сплавів системи Al-Fe-V, у яких виявлено квазікристалічні фази. Проте, у методиці експерименту не описано метод розрахунку структурних параметрів таких фаз.
3. У дисертаційній роботі досліджувані потрійні системи а також склади сплавів записані як Al-Ni-Zr(Hf) та Al-Fe-V(Nb). Коли ж йдеться про подвійні чи потрійні кристалічні сполуки, то порядок запису зворотній, наприклад, Zr_5Ni_4Al. Чому використано різний порядок запису елементів?
4. Відомо, що формування аморфно-нанокристалічного композиту сприяє різкому росту мікротвердості. У досліджуваних сплавах системи Al-Fe-Nb, які одержані методом швидкого гартування аморфними ,при термообробці, що супроводжується ростом нанокристалітів ,такий ефект не спостерігається. Чи можна зробити висновок про значний ріст

мікротвердості при аморфізації та неможливість фіксації аморфно-нанокристалічного стану.

5. У роботі зустрічаються окремі граматичні та стилістичні помилки.

Вказані вище зауваження не стосуються висновків та наукових положень, що формують наукову новизну отриманих результатів, ніяким чином не зменшують наукову і практичну цінності роботи , достовірність отриманих у ній результатів та обґрунтованість основних висновків.

Таким чином, враховуючи високий науковий рівень дисертаційного дослідження, актуальність теми, її наукову та практичну цінності, вважаю, що дисертаційна робота Швед О.В. «Структурні зміни та фазові перетворення у аморфних та кристалічних сплавах систем Al-Ni-Hf(Zr) ,Al-V та Al-Fe-V(Nb) » повністю відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт представлених на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01. 04.13-фізика металів((п. 10-15 «Порядку присудження наукових ступенів» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24. 07. 2013р. (зі змінами згідно з ПКМУ №656 від 19.08.2015р.)), а її автор Швед Олена Василівна заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13-фізика металів .

Офіційний опонент:
завідувач відділу фізико-математичного
моделювання низьковимірних систем
Інституту прикладних проблем механіки і математики
імені Я.С. Підстригача НАН України (м. Львів),
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник Д.І. Попович

Підпис Поповича Д.І.
засвідчую
Зам. дирегтора
Відпвп. ВК
"02" 05 2019 р.