

ВІДГУК

офіційного опонента про дисертаційну роботу

Швед Олени Василівни

«Структурні зміни та фазові перетворення у аморфних та кристалічних сплавах систем Al–Ni–Zr(Hf), Al–V, Al–Fe–V(Nb)», подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізики металів

1. Актуальність теми

На сьогодні сплави на основі алюмінію завдяки їх унікальним властивостям знаходять широке застосування в промисловості. На особливу увагу заслуговують сплави алюмінію з переходними металами, оскільки вони характеризуються підвищеною міцністю з одночасним поєднанням з високою пластичністю. При традиційних методах отримання таких сплавів швидкості охолодження розплаву не є високими. Проте кристалізація сплавів у високонерівноважних умовах, зокрема при гартуванні з рідкого стану, наприклад методом спінінгування розплаву, може призводити при твердинні до формування унікального структурного стану. При цьому, залежності від хімічного складу та швидкості охолодження розплаву, можуть формуватися високодисперсні кристалічні та квазікристалічні фази. При певних же умовах твердиння сплав може бути аморфним. Багатофазна структура отриманих сплавів може являти собою фактично композит, у якому в аморфну матрицю вкраплені нанорозмірні частки інтерметалідів чи квазікристалічних фаз, що призводить до значного підвищення фізико-механічних властивостей таких сплавів.

Робота, що подається до захисту, якраз і присвячена дослідженню структурних змін, поясненню процесів фазоутворення при високих швидкостях охолодження розплаву та визначенням фізичних властивостей сплавів на основі алюмінію з переходними металами. Обмеженість експериментальних даних і теоретичних обґрунтувань у науковій літературі щодо означеного вище вказує на безперечну актуальність дисертаційної роботи

Підтвердження експериментальних результатів розрахунками та їх глибоке тлумачення безумовно свідчать про відповідність роботи паспорту спеціальності, за якою відбудеться захист дисертаційної роботи

2. Зміст роботи, ступень обґрутованості наукових положень, висновків та рекомендацій.

Здобувачем виконана досить трудомістка експериментальна робота із застосуванням сучасних експериментальних методів досліджень та комп’ютерних технологій.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків та переліку використаних літературних джерел із 130 найменувань. Загальний обсяг роботи - 154 сторінки. Вона містить 50 рисунків та 20 таблиць.

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано об'єкт, предмет та мету і завдання дослідження, зазначено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, надано дані щодо апробації результатів досліджень та особистого внеску автора.

У першому розділі виконано літературний огляд, у якому розглянуто основні положення фізики аморфного стану в металевих системах, існуючі на сьогодні моделі цього стану, коротко описано критерії аморфізації АМС та зазначено, за якими з них аморфізуються сплави системи Al-ПМ. Проаналізовано структурні зміни в АМС під дією різних чинників та їхній вплив на фізичні властивості. Детально розглянуто особливості структуроутворення в сплавах алюмінію з перехідними металами, отриманими при швидкому гартуванні, вплив кінетичних факторів на реалізацію різних механізмів зміщення та можливості підвищення фізико-механічних характеристик сплавів. Підкреслено, що, незважаючи на значну кількість теоретичних та експериментальних досліджень, на сьогодні ще не існує єдиної структурної моделі аморфних сплавів. Для описання конкретного сплаву необхідно враховувати його структуру в кристалічному стані, хімічний склад, умови гартування тощо. Автором докладно проаналізовано діаграми фазових рівноваг бінарних та потрійних систем алюмінію з різними перехідними металами та детально охарактеризовано процеси фазоутворення в них. Зроблені до першого розділу висновки дали підставу для постановки теми та мети дисертаційної роботи.

Другий розділ містить докладне описання методик виготовлення зразків для досліджень: метод спінінгування розплаву, сплавлення у електродуговій печі з подальшим тривалим вакуумним гомогенізаційним відпалом. Для вивчення процесів аморфізації та нанокристалізації, отримані в умовах, близьких до рівноважних, насищені воднем зразки, піддавали високоенергетичній обробці у планетарному млині з наступною термообробкою. Структурні зміни в сплавах після різних видів механіко-термічних дій контролювалися дифрактометрично (Х-променеві дослідження), за допомогою металографічного метода та месбаурівської спектроскопії. Магнітні характеристики сплавів досліджувалися на вібраційному магнітометрі, електричні – за допомогою 4-х зондового методу, а мікротвердість вимірювалася шляхом вдавлювання чотиригранної пірамідки (метод Віккерса).

Третій розділ присвячено вивченю структури швидко загартованих сплавів двох систем - Al-Fe-Nb та Al-Fe-V у вихідному стані та після різних температур відпалів. У першому випадку було досліджено сплави $Al_93Fe_4Nb_3$ та $Al_{90}Fe_7Nb_3$. Встановлено, що після гартування з рідкого стану обидва сплави були аморфними. За допомогою Х-променевої дифракції та методу Месбауера розглянуто структурні зміни в аморфних сплавах, спричинені відпалами. В рамках запропонованої автором моделі розглянуто процеси фазоутворення при

нагрівах сплавів. Встановлено, що присутність ніобію в обох сплавах є важливим фактором, який впливає на фазові перетворення і підвищує здатність сплавів до аморфізації. Це пояснено впливом атомів ніобію на стабілізацію ікосаедричних кластерів на основі системи Al-Fe. Дослідження сплавів другої системи (Al-Fe-V) показали, що в сплаві з незначним вмістом переходних металів при гартуванні одночасно можуть формуватися дві квазікристалічні ікосаедричні фази з різними параметрами квазіграток. Показано, що підвищення вмісту переходного металу в сплаві $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$ призводить до формування ікосаедричної фази з більш високим параметром квазігратки та утворення аморфного стану, що, на думку автора, може бути наслідком структурної конкуренції при твердинні розплаву.

У четвертому розділі надано результати досліджень процесів структуроутворення у швидко загартованих сплавах двох систем – Al-Ni-Zr та Al-Ni-Hf за різних умов. Виявлено, що сплави, збагачені алюмінієм, після гартування з рідкого стану є кристалічними, і за фазовим складом відповідають відомим з літературних джерел діаграмам фазових рівноваг, тобто сплави означених систем не аморфізуються при використаних швидкостях охолодження розплаву. Цікавими є результати досліджень щодо впливу водню на здатність цих сплавів до аморфізації. Показано, що воднева обробка обох сплавів призводить до нанокристалізації та часткової аморфізації, а в системі Al-Ni-Hf фази Лавеса зі структурним типом $MgCu_2$ та $MgZn_2$ внаслідок зміни електронної будови набувають феромагнітних властивостей. Запропоновано схему розпаду фаз частково аморфізованих сплавів $Al_{2-x}Ni_xHf$ на гітриди металів після водневої обробки і подальших відпалів. На особливу увагу заслуговує встановлена автором не відома до цього часу потрійна рівновага між фазами $Zr_6Ni_8Al_{15}$, NiAl та $ZrNi_xAl_{2-x}$ у збагаченій алюмінієм ділянці діаграми фазових рівноваг при 525 та 1075 К. Крім того, у цій системі виявлено нову хімічну сполуку з приблизним хімічним складом $Zr_{10}Ni_{12}Al_{78}$.

У п'ятому розділі наведено представлені результати досліджень температурних залежностей електроопору та кристалічних структур хімічних сполук в системах Al-Ni-Zr та Al-Ni-Hf. Методом порошкової дифракції досліджено кристалічні структури інтерметалідів $ZrNiAl$, $HfNiAl$, Zr_6NiAl_2 , Hf_6NiAl_2 та розглянуто їхні структурні типи. Проведено уточнення структур до низьких факторів розбіжності. Досліджено, описано та проаналізовано температурні залежності електроопору сполук Zr_5Ni_4Al , $ZrNiAl$, Zr_6NiAl_2 та $HfNi_2Al$. Зазначено, що у перелічених сполуках в температурному інтервалі від 4 до 300 К спостерігається характерне для металів зростання опору з температурою, а відсутність перегинів на кривих вказує на те, що фазові переходи в цій області температур не відбувалися. Автором вперше для фаз Лавеса типу $Zr(Hf)Ni_xAl_{2-x}$ виявлено надпровідні переходи при температурах 1,5 та 0,9 К.

Загальні висновки за результатами дисертаційної роботи відображають одержані автором результати, розкривають її наукову та практичну значимість.

Серед основних наукових результатів, одержаних в роботі, слід відмітити наступні.

1. Встановлено, що у загартованих з рідкого стану сплавах системи Al-Fe-V може утворюватися структура з двома квазікристалічними ікосаедричними гратками з різними параметрами квазіграток, та доведено, що зростання вмісту перехідного металу в сплаві призводить до підвищення кількості квазікристалічної гратки з більшим значенням параметра квазігратки.

2. Виявлено потрійну рівновагу між фазами $Zr_6Ni_8Al_{15}$, NiAl та $ZrNi_xAl_{2-x}$ у збагаченій алюмінієм ділянці діаграми фазових рівноваг при 525 та 1075 К.

3. Доведено, що високоенергетична механічна обробка в атмосфері водню фаз Лавеса системи Al-Ni-Hf сприяє нанокристалізації та частковій аморфізації сплавів; при цьому фази зі структурним типом $MgCu_2$ та $MgZn_2$ внаслідок зміни електронної будови набувають феромагнітних властивостей.

3. Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій.

Достовірність експериментальних результатів визначається використанням сучасним методів структурних досліджень, зокрема XRD-методів, проведених на різних дифрактометрах, електронної мікроскопії, методу Месбауера, вимірювання електроопору тощо.

Експерименти проводилися в одинакових технологічних умовах з досить високою точністю з використанням комп’ютерних методів обробки експериментальних даних та комп’ютерного моделювання.

Наведені в дисертаційній роботі результати узгоджуються з існуючими положеннями фізики металів та літературними даними.

4. Повнота відображення в опублікованих роботах наукових положень, висновків та результатів.

Основні результати дисертаційної роботи та сформульовані в ній висновки висвітлені у 7 фахових статтях України та інших країн та у 7 тезах доповідей на конференціях. Публікації відтворюють основний зміст дисертації, об’єм і характер досліджень.

1. Mudry S. Structural transformations and thermal expansion in aluminum alloys of the Al–Ni–Zr and Al–Ni–Hf systems / Mudry S., Shved O. // Material Science – 2016. – No.2 – P. 76-81.
2. Швед О. Фазові рівноваги в системі Zr-Ni-Al при 250°C / О. Швед, С. Мудрий // Вісник Львівського університету. Серія фізична – 2016. – Випуск 51. – С. 30-36.
3. Shved O.V. High-Temperature X-ray Diffraction Studies of Al–Ni–Hf Ternary Alloy / O.V. Shved, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk // Phys. Chem. Solid State. – 2017. – V. 18, № 3 – P. 324-327.

4. Mudry S.I. The structural features of the amorphous HfNiAl Laves phase / S.I. Mudry, O.V. Shved, Yu.O. Kulyk, I.I. Bulyk, A.K. Borysiuk // Archives of materials Science and Engineering – 2018. – Vol.89, №2 – P. 49-54.
5. Shved O. X-ray diffraction studies of Al–Ni–Zr ternary alloy / O.Shved, S.Mudry, O. Zhak, I. Shcherba // Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis Studia Technica – 2017. – № 10 – P. 160–168.
6. Shved O. The effect of hydrogen treatment on the pseudo-binary $\text{HfNi}_{0.35}\text{Al}_{1.65}$ Laves phase structure / Olena Shved, Stefan Mudry // Pol. J. Appl. Sci. – 2017. – Vol. 3 – P. 155-157.
7. Швед О. В. Особливості взаємодії з воднем фаз Лавеса $T\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x$, T=Zr, Hf / О.В. Швед, І.І. Булик, С.І. Мудрий, І.В. Борух, О.П. Кононюк // Порошкова металургія – 2018. – № 9-10. – С. 137-146

5. Рекомендації по використанню результатів дисертації.

Одержані результати можна рекомендувати до використання організаціям та установам, які займаються розробкою та виробництвом швидко загартованих з рідкого стану прецизійних металевих сплавів спеціального призначення з наперед заданим комплексом фізичних властивостей.

Запропоновані методи досліджень, моделі та теоретичні трактування результатів можуть бути використані для подальших досліджень структури металевих сплавів, отримання яких відбувається за високонестабільних умов твердіння. Знання структурних змін при різних температурах відпалювання може бути корисним при встановленні температурних інтервалів стабільності того чи іншого фазового складу, а значить і давати змогу отримання матеріалу з наперед заданими властивостями.

Отримані в роботі дані можуть використовуватися також при читанні спеціальних курсів магістрів відповідних спеціалізацій у видах.

6. Зауваження до змісту та тексту дисертації та автореферату.

Незважаючи на сукупність оригінальних і важливих результатів у опонента є ряд зауважень і побажань.

1. Автор стверджує, що в швидко загартованих сплавах $\text{Al}_{93}\text{Fe}_4\text{Nb}_3$ та $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ відсутні тверді розчини алюмінію. При цьому в роботі отримано, що розміри елементарної комірки дисперсної фази алюмінію перевищують табличні параметри чистого алюмінію. На думку автора при швидкому охолодженні розплаву атоми заліза та ніобію залишаються в пустотах гратки алюмінію, оскільки їхні атомні радіуси є меншими, ніж атомний радіус алюмінію. При цьому зазначається які саме пустоти маються на увазі. Тоді, по-перше, отриману фазу вже не можна назвати алюмінієм. По-друге, розмір більшої пустоти, октапори, в ГЦК гратці складає близько 0,41 від радіусу атома гратки, то ж впровадження атомів Fe та Nb в октапору є нічим не обґрунтованим, оскільки атомний радіус Nb перевищує атомний радіус Al, а атомний радіус Fe є усього на 12% меншим від радіусу Al. Чи може все

ж таки утворюється твердий розчин заміщення, а розбіжність пов'язана з похибою вимірювання параметра гратки, яку, до речі, автором у роботі не наведено?

2. Не поясненим з фізичної точки зору є хід кривої на рис. 3.1. Не зрозуміло, з чим пов'язана наявність перегинів на кривій?
3. Згідно з експериментальними даними сплави систем Al-Ni-Zr та Al-Ni-Hf при використаних швидкостях охолодження розплаву не аморфізуються, а автор вважає, що сплав $Al_{84}Ni_8Zr_8$ маєвищий ступінь кристалічності, ніж сплав $Al_{84}Ni_8Hf_8$ (рис.4.1). При цьому на дифрактограмі сплаву з гафнієм чітко видно аморфне гало, то ж назвати цей сплав точніше було б не кристалічним, а аморфно-кристалічним, або композитом. І взагалі термін «ступінь кристалічності» на мою думку, не є зовсім коректним.
4. Числові значення параметрів граток фаз (таблиця 4.1) представлено з високою точністю, проте не зазначено похибку вимірювань та не вказано діапазон брегівських кутів, які використовувалися для прецизійних вимірювань.
5. Вимагає більш детальнішого обґрунтування пояснення виникнення феромагнітних властивостей у сплавах Лавеса системи Al-Ni-Hf, як наслідку викоенергетичної механічної обробки в атмосфері водню.
6. Відомо, що для структурних XRD-досліджень сплавів на основі алюмінію використовують мідне випромінювання. В роботі використане кобальтове і не названа причина цього.
7. Є деяка кількість зауважень щодо використаної в роботі термінології та оформлення дисертації. Наприклад, на с. 57 автор зазначає, що якщо швидкість охолодження розплаву перевищує 10 К/с, то кристалізуються фази Al_6Fe та Al_9Fe_2 ; якщо ж вона перевищує 1 К/с – то фази $Al_{13}Fe_4$ та Al , а при метастабільних умовах можливим є утворення чотирьох метастабільних фаз. То чи можна вважати швидкості охолодження ≥ 10 К/с та ≥ 1 К/с рівноважними умовами? Не зовсім вдалим, на мою думку, є вислів «інтегральна площа рефлексів» (с.61). На с. 74 квазікристалічна фаза позначається, як КК, а на 77 с. – QC, а на с. 78 є посилання [131], якого в списку використаної літератури немає, тощо.

Висновок

Наведені вище зауваження, зважаючи на кваліфікаційний характер дисертаційної роботи, не зменшують у цілому її високої оцінки. Дисертація є завершеним науковим дослідженням і містить результати, які є важливими для фізики металів. Вирішені в дисертації наукові задачі, обсяг достовірного експериментального матеріалу, рівень інтерпретації результатів, обґрунтованість наукових положень та практичних рекомендацій відповідають вимогам до кандидатських дисертацій. Матеріали роботи досить повно відображені у провідних фахових наукових журналах, обговорювались на конференціях високого рангу та відомі спеціалістам. Автореферат адекватно

відображає зміст дисертації і наукових праць, зазначених у посиланнях. Матеріали рецензованої дисертаційної роботи є новими й оригінальними.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Швед Олени Василівни «Структурні зміни та фазові перетворення у аморфних та кристалініх сплавах систем Al–Ni–Zr(Hf), Al–V, Al–Fe–V(Nb)» відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 569 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30 грудня 2015 року, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізики металів.

Офіційний опонент
завідувач кафедри фізики твердого тіла
Запорізького національного університету
МОН України
доктор фізико-математичних наук
професор

Гіржон
В.В.Гіржон

Підпис В.В. Гіржона підтверджую
проректор з наукової роботи
Запорізького національного університету
доктор історичних наук, професор

Васильчук
Г.М.Васильчук

