

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Оришича Дениса Вікторовича «Фазові та структурні перетворення при активованому воднем синтезі сплавів на основі цирконію», що представлена на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.

Актуальність теми дисертації

Подана до захисту дисертаційна робота Оришича Д. В. присвячена вирішенню важливої проблеми: створенню наукових основ отримання сплавів цирконію з багатокомпонентних систем наводнених порошків, структурно фазовий стан яких дозволяє реалізувати комплекс фізико – механічних властивостей, що є необхідними для практичного використання в ядерній енергетиці та в медицині.

Дисертаційна робота пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт за рядом держбюджетних тем Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України «Фазові та структурні перетворення в негомогенних твердих розчинах на основі металів IVB групи, що контролюються дифузією елементів заміщення і втілення» (2012-2017 рр.), № держ. реєстрації 0113U000030. «Біосумісні низькомодульні сплави системи Zr-Ti-Nb та технологія виготовлення з них імплантатів» (2017-2021 рр.), № держ. реєстрації 0117U006299. «Розробка високоміцних сплавів біомедичного призначення на основі системи Ti-Zr-Nb шляхом додаткового легування танталом та іншими біоінертними елементами та економічних методів їх отримання» (2018-2019 рр.), № держ. реєстрації 0118U006407.

Дисертаційна робота Оришича Д. В. є логічним розвитком наукового напрямку наукової школи Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ створення наукових основ розробки титанових сплавів з наводнених порошків. Наукові напрацювання та технічні знахідки зробили цю технологію конкурентоздатною з традиційними методами та довели її перспективність. Цирконій є найближчим фізико-хімічним аналогом титану, тому загальні принципи гідрування та дегідрування в цих матеріалах є подібними але не аналогічними. Враховуючи, що цирконієві сплави є більш перспективними в певних галузях медичної техніки та в атомній енергетиці, розробка наукових засад гідридної технології отримання цирконієвих сплавів є безумовно актуальною.

Важливість і своєчасність постановки такої роботи пов'язана з практичною відсутністю систематизованих знань стосовно фазових та структурних перетворень при активованому воднем синтезі цирконієвих сплавів. Ключові питання цієї проблеми, як то отримання твердофазних однорідних сплавів з контрольованим фазовим і структурним станом і формування з гетерокомпонентних складових однорідних сплавів при температурах, нижчих за точки плавлення усіх компонентів, вирішуються в дисертаційній роботі.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій та їх достовірність.

Обґрунтованість результатів дослідження, отриманих в дисертаційній роботі Оришича Д. В., забезпечена використанням широкого інструментарію сучасних матеріалознавчих та фізичних методів досліджень. В роботі використані різноманітні методи аналізу структури та фазового складу. Експерименти виконані на сучасних приладах растрової спектроскопії, рентгенівського мікроаналізу, оптичної металографії. Структурні дослідження еволюції порового простору добре поєднуються з даними дилатометричного аналізу. Результати механічних випробувань узгоджуються зі структурними змінами при термічній та термомеханічній обробці. Достовірність отриманих в дисертації теоретичних напрацювань, положень, висновків і рекомендацій підтверджено їх збігом з експериментальними даними та співпадінням результатів експериментів, отриманих різними методами. Сформульовані положення і висновки по роботі, що рецензується, не протирічають фундаментальним металознавчим та фізичним теоріям.

Новизна роботи полягає в наступному

- Оцінюючи наукову новизну отриманих результати слід, насамперед, зазначити, що після основоположної статті О.М. Івасишина та Д.Г. Саввакіна «Synthesis of Zirconium- and Titanium-Based Alloys with the Use of Their Hydrides» опублікованої в Materials Science (2016), де сформульовані наукові принципи створення цирконієвих сплавів за гідридною технологією, дисертаційну роботу Оришича Д. В можна вважати першим успішним прикладом експериментальної реалізації цих принципів.

- Вперше встановлені особливості фазових перетворень, процесів гомогенізації, еволюції пористої структури та мікроструктури гетерогенних систем на основі порошкового гідриду цирконію при їх перетворенні. Визначені фактори та механізми впливу на процеси формування фазово-структурних станів синтезованих сплавів з метою отримання однорідних матеріалів з мінімальним вмістом пор

- Вперше встановлені загальні закономірності об'ємних ефектів, що відбуваються при нагріванні вихідних порошків, в тому числі, викликаних десорбцією водню при вакуумному спіканні та ефектами гетеродифузії в багатокомпонентних системах наводнених порошків з урахуванням їх хімічного складу.

Значення результатів роботи для науки та практики. Сформульовані в роботі базові принципи структуроутворення в досліджених системах дозволили запропонувати оригінальні технічні рішення для отримання порошкових сплавів на основі цирконію, які мають задовільні механічні та службові характеристики і є конкурентними з аналогічними матеріалами, що отримані за іншими технологіями

Серед практично важливих технологічних знахідок окремо слід звернути увагу на розроблену методику двостадійного синтезу з використанням

гідридного підходу, перша стадія якої включає отримання частково-гомогенізованого сплаву з багатокомпонентних сумішей наводнених частинок, а друга – наводнення даного матеріалу з отриманням легованих наводнених частинок, активоване спікання яких забезпечує формування хімічно і мікроструктурно однорідних станів із низьким об'ємним вмістом пор. Це оригінальне технічне рішення може бути корисним не тільки при створенні сплавів на базі цирконію, але і для інших гетерогенних сплавів з пластичних порошків.

Повнота опублікованих результатів дисертації. Основні результати дисертації Оришича Д. В. Опубліковані в 13 наукових працях, у тому числі 7 статей у наукових фахових виданнях (з них 4 статі у виданнях іноземних держав, 3 у виданнях України, включених до міжнародних наукометричних баз), 6 тез доповідей в збірках матеріалів конференцій. Загалом положення ДАК МОН України стосовно повноти публікацій та апробації роботи виконано в повному обсязі.

Оцінка змісту роботи

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 181 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 1 додатку. Робота ілюстрована 8 таблицями, 90 рисунками. Список використаних джерел містить 223 найменувань

У вступі проаналізовано стан наукової проблеми, обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, показано зв'язок роботи з науковими програмами, надано рекомендації із застосування матеріалів дисертації, показаний особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації.

Перший розділ роботи „Аналітичний огляд літератури” присвячений аналізу проблеми розробки та використання цирконієвих сплавів. Зазначається, що цирконій та його сплави є стратегічними конструкційними матеріалами, які широко застосовують у ядерній енергетиці. Цирконій також має значні перспективи для створення біосумісних сплавів. Особливої уваги заслуговує розробка низькомодульних сплавів з β -ОЦК структурою, які можна застосовувати у медицині як матеріал під час виготовлення ортопедичних та стоматологічних імплантатів. Аналізуються переваги та недоліки порошкових технологій виготовлення цих матеріалів, зокрема, вказується на те, що в гетерокомпонентних системах формування однорідного фазового складу і мікроструктури сплавів відбувається внаслідок дифузійно-контрольованих процесів хімічної гомогенізації та спікання систем частинок. Це вимагає розроблення принципово нових підходів для прискорення цих процесів. В цьому сенсі значні перспективи має використання тимчасового легування частинок

воднем, тобто використання гідридів цирконію і титану як стартових матеріалів з наступним фазовим перетворенням гідридів в метали.

Автор слушно зазначає, що гідридний підхід обґрунтований та детально досліджений для порошкових титанових сплавів різних систем легування. Проте існує обмежена кількість робіт, які свідчать про перспективність цього підходу для синтезу сплавів на основі цирконію. З глибокого та ґрунтовного аналізу літературних джерел (літературний огляд налічує 171 посилання) логічно випливає мета роботи та задачі досліджень, які сформульовані в кінці першого розділу.

В другому розділі «Матеріали та методи» наведено склади сплавів та порошки, які використані для синтезу. Ретельно описаний кожний технологічний етап гідридної порошкової технології отримання кожного з досліджених цирконієвих сплавів, що є необхідною передумовою для розуміння фазово-структурних перебудов та еволюції порового простору, які відбуваються на різних технологічних етапах отримання кінцевого матеріалу.

В методичному підрозділі цього розділу описані методи досліджень структурного та фазового складу та методики, що використані для оцінки об'ємного вмісту пор та морфологічних особливостей. Безумовно позитивним є використання автором дилатометричного аналізу об'ємних змін *in situ* безпосередньо під час синтезу. Це дозволило аналізувати механізми, які відповідають за пороутворення на початкових етапах та компактування на останніх етапах спікання.

Визначені механічні характеристики, що є найбільш важливими з урахуванням умов роботи досліджених матеріалів. Наведені методичні особливості випробувань на розтяг та твердість. Описані використані в роботі імпульсний метод вимірювання модуля Юнга та дослідження повзучості за результатами випробувань на стиснення. Хоча, доцільність використання цих методик, можливо, заслуговує окремих коментарів. Потребує коментарів наскільки доречно використовувати імпульсний метод для визначення модуля пористого матеріалу до того ж схильного до мартенситного перетворення поблизу кімнатної температури та який сенс у відносно короткочасних (як для крипу) випробуваннях на стиснення і чим обумовлений вибір температури та навантаження.

Третій розділ «Загальні закономірності синтезу низьколегованих α сплавів цирконію з порошкових сумішей на основі ZrH_2 » присвячено дослідженню закономірностей синтезу низьколегованих сплавів Zr-1Nb та Zr-1,5Sn з двокомпонентних порошкових систем на основі ZrH_2 . Фазове перетворення $ZrH_2 \rightarrow Zr + H_2$ забезпечує утворення високодефектного стану дегідрованої цирконієвої матриці, що суттєво активує дифузійні процеси та прискорює формування однорідних сплавів. Показано, що кожен з вказаних легуючих елементів, які суттєво відрізняються своїми точками плавлення, дифузійною рухливістю та α і β стабілізуючою дією на кристалічну ґратку цирконію, вносить особливості в процес формування сплавів даним методом. Синтез сплаву Zr-1,5Sn відбувається за участю рідкої фази легкоплавкого олова та з тимчасовим формуванням твердих інтерметалідів на стадії хімічної

гомогенізації системи. Сплав Zr-1Nb синтезується виключно твердофазним шляхом в області існування неперервних твердих розчинів Zr-Nb з β -ОЦК структурою.

Звертається увага на шкідливий вплив рідкого олова на формування пористості, оскільки на місті розплавлених часток утворюються додаткові пори, які мають відносно великі розміри та збагачену оловом внутрішню поверхню. Автор слушно зауважує, що саме ці пори можуть бути найбільш стійкими на стадії високотемпературної консолідації сплавів. Проведені автором вимірювання густини показали, що негативний вплив на розрихлення сплаву суттєвий лише за температур нижче 800 °С, а при високотемпературному спіканні залишкова пористість не перевищує 1-2%. Це дозволяє отримати сплави з задовільними властивостями. Згідно даним табл. 3.1 границя плинності та границя міцності отриманих сплавів навіть дещо перевищує ці характеристики в литих аналогах, що може бути пов'язано з додатковим впливом часток або домішковим твердорозчинним зміцненням. Натомість, пластичність порошкових сплавів є значно нижчою, оскільки пори та домішки навіть в незначній кількості суттєво впливають саме на характеристики пластичності.

В четвертому розділі «Закономірності формування структури при синтезі β сплавів Zr-Ti-Nb» увага зосереджена можливостях використання гідридної порошкової технології для отримання цирконієвих сплавів медичного призначення. В цьому випадку боротьба з залишковою пористістю стає чи не найголовнішою проблемою. Її вирішення значно ускладнюється через наявність в складі сплавів ніобію. Присутність цього елемента є обов'язковою, оскільки саме ніобій сприяє утворенню β - фази, яка й сама є відносно низько модульною, та має схильність до мартенситного перетворення під діє навантаження, що сприяє реалізації надпружної поведінки та значно підвищує демпфуючу здатність. Ці особливості механічної поведінки є важливим для виробів медичного призначення.

В роботі доведено, що за певних технологічних умов з сумішей гідриду цирконію, гідриду титану та частинок ніобію вдається сформувати однорідні тверді розчини, які мають задану однофазну β - ОЦК структуру. Але отримані сплави зберігають підвищений вміст залишкових пор (6-11%). Традиційні для порошкової металургії методи, як то: зменшення розміру часток, зміна умов пресування та температурно-кінетичних умов синтезу, виявились не ефективними. Використання термоциклювання, яке сприяє ущільненню в порошкових системах на базі гідриду титану, також не дало бажаного результату.

Для вирішення проблеми ущільнення автором проведено ґрунтовний аналіз механізму утворення пор з залученням методів дилатометрії та прецизійного структурного аналізу з використанням скануючої мікроскопії. Була встановлена особлива роль ніобієвих часток, які через їх великий розмір, особливості зміни лінійних розмірів при нагріванні та несприятливі механізми гетеродифузії збільшують схильність до розрихлення на всіх стадіях спікання. Заміна ніобію на його гідрид дещо покращила ситуацію за

рахунок зменшення розміру часток, але не вирішила проблему. Найбільш дієвим методом досягнення бажаних структурних станів для сплавів даної системи виявилась розроблена автором оригінальна двостадійна схема синтезу з використанням водневого впливу на матеріал. Використання наводнених легованих частинок Zr-Ti-Nb на другій стадії синтезу забезпечує вирівнювання концентрації легуючих елементів в системі та, відповідно, більш рівномірні дифузійні потоки, а водень, як тимчасовий легуючий елемент, знову дає вклад в активацію дифузії. Усі ці фактори підвищують швидкість дифузійного перерозподілу елементів, формуючи однорідні структурно-фазові стани із зниженою об'ємною часткою пор.

Наведені на рис. 4.25 результати механічних випробувань свідчать про високу, як для цього класу матеріалів, міцність та пластичність, хоча з підписів до рисунку складно зрозуміти до якого структурного стану відноситься кожна з кривих.

В п'ятому розділі «Вплив деформаційних процесів на еволюцію мікроструктури цирконієвих сплавів» для вирішення проблеми ущільнення використані традиційні для порошкової металургії методи холодної та гарячої деформації. Зрозуміло, що у цьому випадку разом з еволюцією порового простору зазнає змін мікроструктура матеріалу. Особливо це повинно проявитись при низькотемпературній деформації. Викликає певний подив, що матеріали, які демонструють достатню пластичність при розтязі, виявляються більш крихкими при прокатці. Можливо, це пов'язано з підвищеною схильністю цього класу матеріалів до утворення анізотропних структур навіть при дуже малих ступенях деформації. Нажаль, аналіз текстури сплавів прокатаних при кімнатній температурі відсутній, хоча полюсні фігури, що наведені на рис. 5.13 свідчать про значну анізотропію сплавів після високотемпературної деформації. В цьому сенсі цікавими є особливості структуроутворення при інтенсивній пластичній деформації. В цьому випадку привалює зсувна компонента деформації, а формоутворення відбувається за ротаційним механізмом (бажано було б оцінити ступінь деформації в місцях, де досліджена структура). Отримані результати свідчать про те, що після інтенсивної деформації розтріскування не відбувається, рентгенівські піки відносно симетричні і не змінюють свого положення відносно недеформованого стану. Можливо, за наявності зсувної компоненти деформації, процес акомодатії сусідніх зерен покращується як за рахунок зменшення схильності до текстуроутворення так і за рахунок посилення внеску ротаційного механізму деформації. Не можу не погодитись з автором, що ця проблема потребує окремого детального дослідження, об'єм якого виходить далеко за межі цієї роботи.

З рисунку 5.11 видно, що після високотемпературної деформації зберігається не тільки кристалографічна але і структурна текстура матеріалу. Одночасно з цим відбувається практично повне заліковування пор. Наведені в табл. 5.1 дані про зміну пружних характеристик свідчать про зменшення модуля пружності в безпористому стані на 20%, що добре узгоджується з теоретичними уявленнями. Проте, певний сумнів викликає отримане

значення модуля в деформованому зразку саме через наявність текстури. Добре відомо, що в матеріалах цього класу, завдяки двійниковому механізму деформації, зміна текстурного стану або зміна напрямку випробувань в текстурованих зразках може суттєво (практично вдвічі) змінювати виміряне значення модуля. Певне розчарування викликає порівняння отриманих значень модуля з результатами, що отримані на литих зразках. Значне збільшення модуля в порошкових зразках може бути викликане підвищенням вмістом домішок, адже добра відомо що введення в β - сплави незначної кількості домішок (до 0,5% кисню або азоту) зможе суттєво змінити схильність сплаву до надпружності.

В останньому підрозділі цього розділу наведені результати дослідження структури та властивостей сплавів Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe та Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe після гарячої деформації. Цікавою видається спроба автора проаналізувати вплив пористості на механізм повзучості та яким чином ці механізми впливають на заліковування пор. Враховуючи, що вміст пор достатньо малий в порівнянні зі змінами лінійних розмірів зразків при деформації, їх вплив виокремити достатньо складно. Порівняння сплавів різних сплавів в цьому сенсі не є коректним, оскільки крім різної морфології порового простору, вони відрізняються фазовим складом. Більш доцільно було б порівняти два зразки одного складу, але з різною пористістю.

Зауваження до дисертації

1. Доцільність використання в роботі імпульсного методу вимірювання модуля Юнга та експериментів на повзучість за результатами випробувань на стиснення заслуговує окремих коментарів. Наскільки доречно використовувати імпульсний метод для визначення модуля пористого матеріалу до того ж схильного до мартенситного перетворення поблизу кімнатної температури. Який сенс у відносно короткочасових (як для крипу) випробуваннях на стиснення, чим обумовлений вибір температури та навантаження.
2. Згідно даним, що наведені табл. 3 1, границя плинності та границя міцності синтезованих сплавів систем Zr-Nb та Zr-Sn дещо перевищує ці характеристики в литих аналогах, але пластичність порошкових сплавів є значно нижчою. Це може негативно вплинути на їх практичне використання, адже саме з пластичністю пов'язані службові характеристики: тріщиностійкість, ударна в'язкість та опір втомі.
3. Викликає певний подив, що отримані β - сплави цирконію, які демонструють достатню пластичність при розтязі (рис.5.24), виявляються більш крихкими при прокатці. Можливо, це пов'язано з підвищеною схильністю цього класу матеріалів до утворення анізотропних структур навіть при дуже малих ступенях деформації. Нажаль, аналіз текстури сплавів прокатаних при кімнатній температурі відсутній, хоча полюсні фігури, що наведені на рис. 5.13 свідчать про значну анізотропію сплавів після високотемпературної деформації.

4. Наведені в табл. 5.1 дані свідчать про зменшення модуля пружності в безпористому стані на 20%, що добре узгоджується з теоретичними уявленнями. Проте, певний сумнів викликає отримане значення модуля в деформованому зразку саме через наявність текстури. Добре відомо, що в матеріалах цього класу, завдяки двійниковому механізму деформації, зміна текстурного стану або зміна напрямку випробувань в текстурованих зразках може суттєво (практично вдвічі) змінювати виміряне значення модуля.
5. Певне розчарування викликає порівняння отриманих значень модуля з результатами, що отримані на литих зразках. Значне збільшення модуля в порошкових зразках може бути викликане підвищеним вмістом домішок, адже добре відомо, що введення в β - сплави незначної кількості домішок (до 0,5% кисню або азоту) суттєво змінює схильність сплаву до надпружності. В цьому сенсі було б доцільно порівняти вміст домішок в обох класах матеріалів.
6. Є зауваження до розділу 5.4, де аналізується деформаційна поведінка малолегованих сплавів цирконію. По-перше: ідеологічно не зрозуміло, чому в цьому розділі автор змінив склади сплавів, а не продовжив дослідження на сплавах, які детально вивчені в розділі 3. По-друге: на кривих деформації при стиску (рис. 5.21) більша частина експериментальних точок відповідає деформаціям 0,5 – 0,7 (треба сподіватись, що це істина логарифмічна деформація). Але при таких великих деформаціях, зазвичай, проявляється яскраво виражене діжкоутворення, яке спотворює розподіл напружень та деформацій і значно ускладнює аналіз тонких механізмів повзучості, на які претендує автор.
7. При всій повазі до автора посилання [210], наведена на рис. 5.14 залежність модуля Юнга від пористості не відповідає дійсності, оскільки з неї випливає, що порошкові матеріали з пористістю більше, ніж 45% існувати не повинні. Але клас високо пористих порошкових матеріалів зараз користується великим попитом, зокрема, в медичній галузі.
8. В роботі є декілька недоліків оформлення, які утруднюють аналіз результатів. Наведені на рис. 4.25 результати механічних випробувань свідчать про високу, міцність та пластичність β - сплавів, хоча з підписів до рисунку складно зрозуміти до якого структурного стану відноситься кожна з кривих. Підписи на діаграмах стану рис.3.11, рис.4.8 та рис. 1.12 б надто дрібні. На рис. 4.17, рис. 4.27 рис. 5.8 та рис. 5.21 надані оригінальні результати автора, але підписи до них, чомусь, англійською мовою.
9. Слід зазначити, що робота написана досконалою науковою мовою, наведені автором малюнки дозволяють більш наочно уявити процеси, які відбуваються в досліджених матеріалах. Проте, іноді зустрічаються орфографічні та синтаксичні помилки та невдалі вирази.

Зазначені зауваження не впливають на позитивну оцінку роботи.

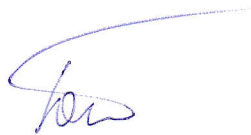
Загальні висновки стосовно дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Оришича Д. В. є закінченою науковою працею, в якій вирішена актуальна проблема створення наукових основ отримання сплавів цирконію з багатокомпонентних систем наводнених порошків, структурно фазовий стан яких дозволяє реалізувати комплекс фізико – механічних властивостей, що є необхідними для практичного використання в ядерній енергетиці та в медицині.

Викладені в дисертації наукові положення, висновки та практичні рекомендації є обґрунтованими на належному науковому рівні. Всі результати дослідження опубліковані в авторитетних фахових наукових виданнях і пройшли апробацію на вітчизняних та міжнародних конференціях і семінарах відповідного профілю.

Підсумовуючи вище сказане, можна констатувати, що дисертаційна робота Оришича Дениса Вікторовича «Фазові та структурні перетворення при активованому воднем синтезі сплавів на основі цирконію» є завершеним дослідженням, в якому отримані науково обґрунтовані результати, що мають наукову новизну і значимість. В сукупності вона є значним досягненням для розвитку нового напрямку фізичного металознавства – розробці наукових принципів створення цирконієвих сплавів за гідридною технологією. Дисертаційна робота Оришича Д. В. у галузі знань 10 – «Природничі науки» за спеціальністю 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали» відповідає вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах), затвердженого постановою Кабінету Міністрів 23 березня 2016 року № 261 (зі змінами і доповненнями від 03 квітня 2019 року № 283), п. 10 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 06 березня 2019 року №167.

Зав. від. фазових перетворень
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України
д. ф.-м. н.



Ю.М. Подрезов

Підпис д. ф.-м. н. Ю.М. Подрезова засвідчую:
Вчений секретар ІПМ НАН України
к.ф.-м.н.



В.В. Картузов