

## **ВІДГУК**

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **Монастирського Геннадія Євгеновича**

**“Закономірності фазових структурних перетворень в неоднорідних, нерівноважних і просторово обмежених станах функціональних матеріалів”,**  
поданої на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів

В дисертаційній роботі Монастирського Г.Є. проведено комплексне систематичне дослідження фазових перетворень, в першу чергу мартенситного перетворення (МП), в негомогенних, нерівноважних і просторово обмежених станах, що формуються при застосуванні традиційних та інноваційних методів виготовлення функціональних матеріалів, які демонструють ефект пам'яті форми (ЕПФ), високотемпературний і магнітний ЕПФ. Досліджено також сплав Zr-Cu-Al-Ni-Ti з високою здатністю до аморфізації і нітрид титану з унікальними механічними характеристиками. Більшості матеріалів з пам'яттю форми притаманні чутливість функціональних властивостей до хімічного складу, виділення фаз, що не зазнають МП, висока вартість окремих компонентів. Сплави з ЕПФ, що отримані традиційними методами дугової або індукційної плавки, за окремими винятками, демонструють погану оброблюваність, крихкість в полікристалічному стані. Використання нових методів одержання матеріалів, спроможних подолати ці виклики (загартування із рідкого стану, порошкова металургія, методи «адитивного виробництва»), з метою рафінації субструктури та поліпшення механічних властивостей, зменшення розмірів прекурсорів та їх використання в свіжеотриманому стані (наприклад, в адитивних технологіях) є складовою досліджень і розробки нових систем сплавів. Проте, невід'ємною властивістю готових форм матеріалів із рафінованою мікроструктурою, отриманих шляхом застосування методів загартування із рідкого та газоподібного станів, іскро-плазмового методу консолідації сплавів, є негомогенна, нерівноважна і дрібнодисперсна структура. Це гостро ставить фундаментальне питання про вплив розмірного фактору на мартенситні та інші структурні фазові перетворення. До того ж, формування і еволюція мікроструктури, фазового складу сплавів з ЕПФ у процесі їх диспергування і консолідації, перебіг мартенситного та інших структурних перетворень в диспергованих та консолідованих формах матеріалів є недостатньо вивченими.

Виходячи із вищенаведеного та враховуючи необхідність розширення області застосування сплавів зі звичайним, магнітним та високотемпературним ЕПФ, **актуальність дисертаційної роботи** Монастирського Г.Є. не викликає ніякого сумніву.

Зазначені вище наявні проблеми у досліджуваних системах сплавів визначають **зміст і основу ідею роботи** Монастирського Г.Є. – систематизація особливостей структурних фазових переходів, структури та мікроструктури в матеріалах, отриманих в негомогенних, нерівноважних станах, сформованих у функціональних сплавах в процесі виготовлення традиційними (індукційна та електро-дугова плавка) та інноваційними методами (електроіскрове диспергування, іскро-плазмовий синтез). Такий підхід дозволяє вивчити вплив розмірного фактору в об'єктах різного степеню нерівноважності і гетерогенності, що мають розміри від декількох десятків мікронів до нанометрів.

Комплексне застосування традиційних та інноваційних методів виготовлення функціональних матеріалів саме по собі має **практичну значимість**, але, до того ж, відкриває шляхи для дослідження і використання цілої низки дуже цікавих і перспективних для практичного використання об'єктів. Серед таких – наночастинки Ti-Ni типу «ядро-оболонка», порожнисті частинки в сплавах на нікелевій основі, які можуть стати прекурсорами для виготовлення металевих пін з ЕПФ, наночастинки Ni-Al та Cu-Al-Ni, які зазнають МП і можуть бути використані для створення композитних матеріалів в адитивних технологіях. Крім того, моделі формування частинок із рідкої та газоподібної фаз у процесі електроіскрової ерозії в кріогенних рідинах, запропоновані механізми ущільнення на різних стадіях консолідації іскро-плазмовим методом знайдуть своє застосування і для описання подібних процесів в інших методах диспергування та консолідації інших систем сплавів.

На мою думку, серед найбільш **вагомих і нових результатів дисертаційної роботи** слід зазначити наступні:

- встановлено, що дія концентраційних неоднорідностей на поширення мартенситної фази подібна до дії механічних напружень;
- розкрита природа ізотермічної компоненти МП у високотемпературних сплавах Ni-Al-Pt;

- показано, що формування неомогенного стану матеріалу в процесі спікання із елементних порошків різного розміру дозволяє контролювати багатостадійне відтворення форми, знак і величину двонаправленого ефекту пам'яті форми;
- запропоновано механізми формування суцільних та порожнистих частинок в процесі об'ємного електроіскрового диспергування в кріогенних рідинах;
- встановлено, що морфологія мартенситу в окремих наночастинках Ni-Al та вбудованих в керамічну матрицю наночастинках Cu-Al-Ni, з розмірами меншими деяких критичних, відрізняється від такої в масивних матеріалах – мартенсит не утворюється як окремі домени або кристали;
- обґрунтовано механізми консолідації методом іскро-плазмового синтезу порошків сплавів з ЕПФ.

Робота виконана з використанням дуже широкого спектру взаємно доповнюючих сучасних **методів дослідження** матеріалів, серед яких: методи дослідження структури, інтегрального та локального складу, функціональних та механічних властивостей сплавів, методи характеристикації порошків, методи математичного моделювання та обробки експериментальних даних. Це дозволило автору надати ілюстративний матеріал високої якості і забезпечило надійність і статистичну достовірність експериментальних результатів. В роботі наявні і акуратні теоретичні обрахунки, що кількісно обґрунтовують деякі висновки і дозволяють автору зробити низку корисних оцінок (вплив концентраційних неоднорідностей на мартенситну фазу, оцінка швидкості гартування *in situ* частинок у процесі електроіскрової ерозії в кріогенних рідинах, оцінка тепловідводу для різних моделей, виходячи із параметрів мікроструктури частинок, газовиділення в процесі іскро-плазмового синтезу).

Дисертаційна робота складається зі вступу, 8 розділів із висновками до кожного розділу, загальних висновків, списку використаних джерел та 33 додатків.

У **вступі** обґрунтована актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, описані наукова новизна і практичне значення одержаних результатів, пропозиції з використання отриманих результатів, зв'язок роботи з науковими темами, предмет і об'єкт дослідження, методи дослідження, вказано особистий внесок здобувача, наведено інформацію щодо апробації одержаних результатів.

У **першому розділі** проведено класифікацію типів неоднорідностей за їх впливом на МП і зроблено огляд сучасного стану теоретичних і експериментальних досліджень, присвячених МП, діаграм стану об'єктів дослідження, особливостей їх гомогенізації. Розглянуто вплив хімічної неоднорідності на поширення мартенситу. Зроблено висновок, що, разом із термодинамічними параметрами, можливість МП визначається такими хімічними та структурними неоднорідностями, як розподіл легуючих елементів та фаз, дефекти пакування, ступінь впорядкованості аустеніту, дефекти кристалічної будови.

**Другий розділ** присвячено дослідженню впливу легування ізоелектронними елементами сплавів з ЕПФ на формування хімічних неоднорідностей у вигляді дендритів, евтектичних, перитектичних та інтерметалічних фаз, їх впливу на перебіг МП в сплавах із реконструктивними перетвореннями (Hf-Pd, Fe-Mn-(Si,Ge,Sn)) та оберненими на атомному рівні перетвореннями на прикладі Ni-Al-X (X=Y,Ga,Pt) та Ni-Al-Re. Показано, що включення інших фаз, розміри яких не перевищують характерних масштабів мартенситної фази, не є перешкодою для росту мартенситу за умови схожості кристалічної структури перешкоди із мартенситною або аустенітною. Встановлено, що вплив легування ізоелектронними аналогами на МП та дифузійно контрольовані фазові перетворення (ФП) визначається різницею між розмірами атомів сплаву і легуючого компоненту, що його заміщує, дилатаційною та зсувною компонентами напружень, що створюються виділеннями. Зміна параметру ґратки внаслідок легування впливає на дифузійно-контрольовані ФП через генерацію вакансій і інтенсифікацію дифузійних процесів. Показано, що для МП більш істотним є посилення анізотропії зв'язків між атомами в структурі.

Застосування методу спікання як способу контролю за характеристиками МП розглянуто в **третьому розділі**. Досліджено процес формування негомогенних станів із великими просторовими градієнтами концентрацій у процесі синтезу елементних порошків Ti, Ni, та Zr мікронних розмірів під час спікання. Параметри структури контролюються режимами спікання, що впливають на багатостадійність звичайного ЕПФ, знак і величину двонаправленого ефекту пам'яті форми в сплавах Ti-Ni-Zr. Показано, що синтез контролюється розмірами частинок порошків, температурою і тривалістю спікання, ініціюється твердофазною дифузією і розвивається при більших температурах за механізмом проміжної рідкої фази за участі евтектичних та перитектичних реакцій.

**Четвертий розділ** присвячено первинній характеристиці диспергованих сплавів Ti-Ni-Cu-Zr, Ti-Ni-Hf, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, Ni, Ti, Zr-Cu-Ti-Al-Ni, отриманих методом об'ємного електроіскрового диспергування (ОЕІД). Встановлено щільності розподілів за розмірами об'ємної долі сферичних частинок порошків, сформованих у результаті загартування розплавлених крапель *в кріогенні рідини*. Обґрунтовано і обраховано залежності складу частинок мікронної фракції від їх розмірів.

У **п'ятому розділі** оцінюється вплив факторів, що визначають формування частинок сплавів, диспергованих методом ОЕІД у кріогенних рідинах. На основі аналізу великої кількості даних з морфології, структури і мікроструктури частинок та характеру ерозії на поверхні електродів автором побудовано моделі формування порошків та структуроутворення багатокомпонентних сплавів, а саме первинний і вторинний механізми формування частинок із рідкої фази, наночастинок, порожнистих частинок.

**Шостий розділ** присвячений структурним фазовим перетворенням у частинках, диспергованих методом ОЕІД сплавів. Досліджено механізми трансформації нанofракції в порошках під час термічних навантажень та перебіг мартенситних та супутніх дифузійно-контрольованих ФП в порошках сплавів з ЕПФ на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga. Описано еволюцію структури і процеси розпаду в мікронних частинках порошків Cu-Al-Ni. Досліджено вплив відпалів у водні та взаємозв'язок відновлювально-окислювальних реакцій із явищами розпаду в частинках сплаву Cu-Al-Ni. Досліджено адаптивну природу мартенситу в мікронних і наночастинках сплавів Ni-Mn-Ga та Ni-Al, встановлено структуру наночастинок типу «ядро-оболонка» сплавів Ti-Ni-Hf. Показано, що в наночастинках Ni-Al, менших певного критичного розміру, структуроутворення мартенситу є подібним до фазових переходів другого роду, внаслідок чого мартенситна фаза однієї орієнтації заповнює весь об'єм частинки, не утворюючи окремих доменів або кристалів.

**Сьомий розділ** присвячено особливостям консолідації порошків, виготовлених із попередньо виплавлених сплавів традиційними методами і методом іскро-плазмового синтезу. Встановлено, що методи традиційного спікання порошків сплавів є малоефективними, а метод іскро-плазмового спікання дозволяє швидко отримати механічно стійкі об'ємні форми матеріалу. Встановлено закономірності ущільнення та газовиділення в процесі іскро-плазмового синтезу електроіскрових порошків сплавів Ti-Ni-Hf, Ni-Al, Cu-Al-Ni,

і Ni-Mn-Ga. Проаналізовано типові безрозмірні параметри консолідації, що реалізовані в дослідженні, розвинуто і обґрунтовано механізми ущільнення.

**Восьмий розділ** присвячено процесам фазоутворення, мартенситному перетворенню, структурній та механічній стійкості матеріалів, виготовлених методом іскро-плазмового синтезу із порошків сплавів з ЕПФ. Встановлено, що структуру отриманих матеріалів можна розглядати як композитну. Показано, що архітектура консолідованих матеріалів із електроіскрових порошків у вигляді мікронних частинок, вбудованих в металокерамічну матрицю, забезпечує поліпшення механічних характеристик сплавів Ni-Al та Ni-Mn-Ga з ефектом пам'яті форми. Встановлено, що перебіг і параметри МП в синтезованих зразках Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, і Ni-Mn-Ga визначаються ступенем розшарування за складом, явищами розпаду, що супроводжують процес іскро-плазмового синтезу із виділенням фаз, які не зазнають МП, та відхиленням складу частинок порошків в синтезованих зразках від номінального.

У заключній частині подано загальні висновки по дисертаційній роботі.

В додатках наведено деякі деталі обрахунків, обробки експериментальних результатів, таблиці даних, допоміжні матеріали довідкового характеру.

Робота є закінченим, актуальним і новим дослідженням і присвячена вивченню структури перспективних з точки зору практичного застосування матеріалів – сплавів, що зазнають МП та демонструють ЕПФ, магнітний ЕПФ. Отримані результати є новими, а висновки і основні положення – всебічно обґрунтованими. Достовірність наукових результатів забезпечена використанням автором найрізноманітніших сучасних методів дослідження структури, елементного, фазового складу, властивостей матеріалів. Результати, що отримані різними методами, є взаємодоповнюючими. Результати дисертаційної роботи будуть корисними для спеціалістів в області фізики металів, які працюють над створенням і дослідженням матеріалів з ЕПФ, спеціалістам з методів диспергування та порошкової металургії. Результати дисертації у повній мірі опубліковані у вітчизняних та іноземних фахових виданнях, обговорювались на наукових конференціях, отримали схвальну оцінку фахівців. Автореферат коректно відображає основний зміст дисертації. Дисертація добре структурована, матеріал викладено в логічній і послідовній манері. В цілому, дисертаційну роботу виконано на високому сучасному науковому рівні.

Є певні зауваження до роботи, зокрема до її оформлення:

1. У другому розділі варто було б із самого початку навести мотивацію легування ізоелектронними аналогами сплавів Ni-Al, подібно до того, як це було зроблено для сплавів Hf-Pd.
2. У моделях автор використовує наближення ідеального твердого розчину. На мій погляд, варто було б зробити оцінку, наскільки воно є припустимим, наприклад, для системи Ti-Ni, і наскільки це може вплинути на отримані результати. Тим більше, що надалі автор посиляється на роботу, присвячену вивченню значень коефіцієнтів активностей у цій системі.
3. У зразках, консолідованих методом іскро-плазмового синтезу, автор встановив існування декількох нетривіальних явищ, зокрема, проростання фаз виділень через композитні прошарки, що розділяють первинні частинки порошку, а також рекристалізацію, що захоплює одночасно багато частинок, ніби «не помічаючи» границь частинок. Трагування цих явищ, принаймні якісне, значно прикрасило б роботу.
4. На рис. 8.3, де наведені результати рентгеноструктурних досліджень зразків системи Ti-Ni-Hf (прокатаного сплаву та зразків, компактованих при різних температурах та тривалостях компактування), на кривих спостерігається багато непроіндексованих рефлексів, природа утворення яких в дисертаційній роботі не обговорюється.
5. Для спеціалістів-практиків дуже корисно було б якби автор дав обґрунтовані рекомендації щодо переваг, недоліків, очікуваних результатів застосування методів об'ємного електроіскрового диспергування та іскро-плазмового синтезу для виготовлення матеріалів інших багатокомпонентних систем, зокрема з ЕПФ.
6. Незважаючи на те, що, в цілому, дисертаційна робота оформлена дуже добре, у тексті зустрічаються деякі граматичні і пунктуаційні помилки, на кшталт «в Таблиця 5.1 наведено...». Замість «ось зони [100]» та «ось зони [010]» (Розділ 2) варто писати «вісь зони [100]» та «вісь зони [010]», замість терміну «дендритна структура» варто вживати «дендритна структура», замість «механічне мелення» варто писати «механічний помел», замість терміну «хімічних з'єднань» варто використовувати «хімічних сполук».

Варто зауважити, що висловлені зауваження та рекомендації не впливають на загальну високу оцінку дисертації Монастирського Г.Є., її наукову цінність та практичну значимість. Вони мають характер побажань і не ставлять під сумнів основні результати роботи та їх новизну.



На моє переконання, дисертаційна робота Монастирського Геннадія Євгеновича «Закономірності фазових структурних перетворень в неоднорідних, нерівноважних і просторово обмежених станах функціональних матеріалів» є завершеною науковою працею і за своїм змістом, актуальністю, новизною отриманих результатів відповідає усім вимогам, що висувуються до докторських дисертацій згідно з «Порядком присудження наукових ступенів і присвоєння наукових звань», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 (зі змінами, внесеними Постановою Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015 р. і Наказом МОН України № 40 від 12.01.2017 р.), а її автор заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів.

**Офіційний опонент:**

завідувач відділу спектроскопії  
поверхні новітніх матеріалів  
Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник

**О.Ю. Хижун**

Підпис зав. від., д.ф.-м.н., с.н.с. Хижун О.Ю. засвідчую:

Учений секретар Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України,  
кандидат фізико-математичних наук



**В.В. Картузов**