

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Монастирського Геннадія Євгеновича

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

Актуальність теми дисертації

В дисертаційній роботі Монастирського Г.Є. проведено систематичне дослідження структури та фазового стану низки функціональних матеріалів. А саме, Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga, Fe-Mn-Si, Hf-Pd, особливістю яких є наявність мартенситного перетворення (МП) та в яких може проявлятися ефект пам'яті форми (ЕПФ) та магнітний ефект пам'яті форми. Крім цього, робота містить результати досліджень сплавів Zr-Cu-Al-Ni-Ti з високою здатністю до аморфізації та нітриду титану з унікальними механічними характеристиками. Основна увага приділена вивченню мартенситних перетворень в цих матеріалах та пов'язаним з ним ЕПФ. Дослідження явища МП проводиться досить давно, і проблема досить добре вивчена та теоретично обґрунтована. Проте переважно такі теоретичні та експериментальні дослідження проводились на гомогенних та однорідних зразках. Але на сьогодні, розробка нових матеріалів з ЕПФ зазвичай потребує збільшення вмісту легуючих високовартісних компонент, а матеріали із ЕПФ, отриманим методами дугової або індукційної плавки, характеризуються крихкістю, низькою технологічністю, явищами розпаду. Тому застосування нетрадиційних методів отримання матеріалів, вивчення фізичних засад формування структури з метою досягнення оптимального співвідношення між функціональністю, технологічністю, механічними характеристиками матеріалів є важливим етапом розробки нових сплавів з ЕПФ. Але в більшості такі сплави, що отримані як традиційними, так і нетрадиційними методами, а особливо в умовах промислового виробництва, мають негомогенну і нерівноважну структуру. Перебіг МП в таких матеріалах є маловивченою проблемою. Тому, цілком обґрунтовано є те, що дослідження мартенситного перетворення, інших структурних фазових перетворень в негомогенних, нерівноважних і просторово

обмежених об'єктах, зокрема тих, що формуються в процесі застосування інноваційних методів виготовлення матеріалів, є актуальною задачею і не підлягає сумнівам.

Крім цього, хотілося б відмітити важливість та актуальність розв'язаних та поставлених задач відносно ще одного важливого аспекту, який автор на пряму не розглядає в дисертаційній роботі – це вторинна переробка матеріалів з ЕФП з виробів, що вичерпали свій ресурс роботи. На сьогодні такі матеріали в більшості вважаються простим металобрухтом. Але, цілком зрозуміло, що зваживши в багатьох випадках на унікальність складів, доцільно проводити їх вторинну переробку з метою застосування в якості матеріалів первинного призначення. Безперечно, вторинна переробка завжди буде давати додатковий внесок в склад, неоднорідність та гомогенність. Тому результати дисертаційної роботи мають перспективи застосування саме для прогнозування та відповідного коректування технології вторинної переробки для отримання оптимальних та стабільних ефектів, пов'язаних з МП.

Загальна характеристика дисертаційної роботи

Зазначені питання визначають зміст роботи і основу мету роботи Монастирського Г.Є. – встановлення і систематизація особливостей структурних фазових переходів в негомогенних, нерівноважних станах, сформованих в функціональних сплавах в процесі виготовлення традиційними та інноваційними методами, та встановлення впливу розмірного фактору на структурні фазові переходи в цих станах.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 8 розділів із висновками до кожного розділу, загальних висновків, списку використаних джерел із 833 найменувань та 33 додатків. Обсяг дисертації – 285 сторінок основного тексту, в тому числі 57 таблиць та 224 рисунки (всього з додатками та посиланнями 496 с.).

У *вступі* обґрунтована актуальність теми дослідження, викладені цілі роботи, наукова новизна та практична цінність отриманих результатів;

особистий внесок автора, наведено перелік конференцій, де було апробовано результати дисертаційної роботи, та список опублікованих наукових праць.

Перший розділ присвячений аналізу літературних джерел та класифікації типів неоднорідностей за їх впливом на МП. Розглянуто дію хімічної неомогенності і проілюстровано вплив як хімічної, так і як структурної неоднорідності на МП. Сформульовано проблемні питання, пов'язані із перебігом МП в неомогенізованих сплавах із різними хімічними та структурними неоднорідностями.

Додатково до цього, кожний наступний розділ починається зі вступу, що коротко описує проблемні питання, які висвітлюються в конкретному розділі, що доповнює стан проблеми, розглянутої в першому розділі.

Другий розділ присвячений системам, в яких в процесі їх виготовлення шляхом індукційного та електродугового топлення утворюються евтектичні, перитектичні фази, формується дендритна структура, а результатом наступних термообробок є виділення інтерметалічних фаз. Досліджується вплив легування ізоелектронними аналогами на формування гетерогенних, неомогенних станів та їх вплив 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 перебільшують характерних масштабів мартенситу, можуть і не бути перешкодою для поширення мартенситу. Показано, що при легуванні сплавів ізоелектронними аналогами ключові фактори, що впливають на МП та супутні ФП такі: різниця між розмірами атомів сплаву і легуючих компонент, дилатаційна та зсувна компоненти напружень, що створюються виділеннями. Зміна параметру ґратки внаслідок легування еквівалентно дії гідростатичного тиску і створює термодинамічний стимул до дифузійно-контрольованих ФП, впливаючи на генерацію вакансій, дифузні процеси і розпад. Дія на МП аналогічна, проте більш істотним є привнесення анізотропії зв'язків між атомами в структурі.

В *третьому розділі* розглянуто застосування методу порошкової металургії як способу цілеспрямованого контролю за характеристиками МП за рахунок формування градієнтних станів різної степені гомогенності в процесі синтезу елементних порошків Ti, Ni, Zr за різних режимів спікання. Показано, синтез контролюється розмірами частинок порошків, температурою і тривалістю спікання, ініціюється твердофазною дифузією в сусідніх парах частинок Ti–Ni, Zr–Ni і розвивається при більших температурах за механізмом проміжної рідкої фази за участі евтектичних та перитектичних реакцій.

Четвертий розділ присвячений описанню методу об'ємного електроіскрового диспергування як способу отримання порошків сплавів функціональних матеріалів Ti–Ni–Cu–Zr, Ti–Ni–Hf, Ni–Al, Cu–Al–Ni, Ni–Mn–Ga, Ni, Ti, Zr–Cu–Ti–Al–Ni та характеристизації порошків. Встановлено щільності розподілів за розмірами об'ємної долі основної фракції порошків – сферичних частинок, сформованих в результаті загартування розплавлених крапель *в кріогенній рідині*. Запропоновано кількісні моделі впливу розмірного фактору на склад частинок нано- та мікронної фракцій.

В *п'ятому розділі* досліджуються фактори, які впливають на механізми формування порошків і структуроутворення в частинках диспергованих сплавів. На основі досліджень пропонується первинний і вторинний механізми формування порошків, механізми утворення нанofракції та порожнистих частинок.

Шостий розділ присвячено структурним і фазовим перетворенням в частинках електроіскрових порошків. Досліджено і запропоновано механізми трансформацій, що відбуваються із частинками нанofракцій за участі відновлювально-окислювальних реакцій в порошках сплавів Ti–Ni–Cu–Zr, Ti–Ni–Hf, Cu–Al–Ni, Ni–Mn–Ga. Досліджено адаптивну природу мартенситу в мікро- і наночастинках сплавів Ni–Mn–Ga та Ni–Al та встановлено структуру наночастинок типу «ядро-оболонка» сплавів Ti–Ni–Hf.

В *сьомому розділі* висвітлено особливості консолідації порошків, виготовлених із диспергованих сплавів. Встановлено закономірності ущільнення

та газовиділення в процесі іскро-плазмового синтезу електроіскрових порошків сплавів Ti-Ni-Hf, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga. Проаналізовано фактори, що контролюють газовиділення із порошків і типові безрозмірні параметри консолідації. Запропоновано механізми ущільнення.

В *восьмому розділі* розглянуто процеси фазоутворення, мартенситну структуру, механічну та структурну стабільність в природних композитних матеріалах, виготовлених із порошків попередньо виплавлених сплавів з ЕПФ. Проведено дослідження структури і мікроструктури консолідованих матеріалів Ti-Ni-Hf, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, залежно від режимів отримання. Встановлено вплив розмірного фактору на структуру мартенситної фази в частинках Cu-Al-Ni в чужорідному оточенні. Досліджено механічні характеристики на стиснення консолідованих Ni-Al та Ni-Mn-Ga, встановлено зв'язок із їх архітектурою.

В заключній частині сформульовані загальні висновки дисертації.

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

Знайомство з оригінальними результатами дисертаційної роботи дозволяє сформулювати найбільш вагомні результати, що визначають її *наукову новизну*:

- показано, що вплив хімічних неоднорідностей на мартенситне перетворення в сплавах із реконструктивними та оберненими на атомному рівні перетвореннями є суттєвим, якщо характерний масштаб їх змін є порядку і більше характерного масштабу області, зайнятої мартенситною фазою; при цьому дія концентраційних неоднорідностей на поширення мартенситної фази подібна до дії механічних напружень;
- встановлено, що включення інших фаз не є перешкодою для росту мартенситу за умови схожості кристалічної структури перешкоди із мартенситною або аустенітною, а розміри не перевищують характерних масштабів мартенситної фази;
- на прикладі консолідованого традиційним спіканням Ti-Ni-Zr із суміші порошків Ti, Ni, Zr встановлено, що ефективно контролювати багатостадійність

звичайного ЕПФ, знак і величину двонаправленого ЕПФ можна шляхом формування негомогенного за складом та пористістю стану матеріалу в процесі спікання за різними режимами;

- в результаті комплексного аналізу особливостей фазоутворення, морфології, мікроструктури, властивостей порошків сплавів на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga запропоновано первинний і вторинний механізми формування частинок із рідкої фази та з'ясовані механізми трансформації нанофракції під час нагріву, перебіг мартенситних та супутніх дифузійно контрольованих фазових перетворень;
- показано, що в наночастинках Ni-Al та Cu-Al-Ni, розмірами менше деякого критичного, мартенситна фаза однієї орієнтації заповнює весь об'єм частинки, не утворюючи окремих доменів або кристалів;
- запропоновано механізми консолідації методом іскро-плазмового синтезу електроіскрових порошків сплавів з ЕПФ на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga і показано, що домінуючим механізмом основного етапу ущільнення є механізм дислокаційно індукованої ступенної повзучості Дорна з дифузійно контрольованим синтезом мікронних частинок та елементами реакційного за участю нанофракції.

Достовірність результатів та ступінь обґрунтованості наукових положень

Достовірність результатів забезпечується сукупним використанням найрізноманітніших сучасних методів дослідження структури, елементного, фазового складу, властивостей матеріалів, ретельним аналізом отриманих даних, обґрунтованістю моделей, збігом теоретичних розрахунків з експериментальними даними, отриманими в даній роботі та роботах інших авторів. Слід відмітити, що результати роботи були отримані з використанням біля 30 методів та їх різновидностей дослідження структури та властивостей. Така сукупність методів та узгодженість отриманих результатів безперечно вказують на достовірність отриманих результатів і свідчать про високу ступінь обґрунтованості наукових положень.

Результати дисертації у повній мірі опубліковані у вітчизняних та іноземних фахових виданнях, пройшли широку апробацію на наукових конференціях, отримали схвальну оцінку фахівців, що також може бути критерієм достовірності результатів.

Практичне значення роботи і рекомендації щодо їх використання

Отримані результати будуть корисними для спеціалістів в області фізики металів, які працюють над створенням і дослідженням матеріалів з пам'яттю форми, спеціалістам з методів порошкової металургії.

Результати проведених досліджень поглиблюють розуміння фізичних процесів і явищ, що відбуваються при мартенситних перетвореннях в нерівноважних та неоднорідних станах, і можуть бути впроваджені в навчальні процеси низки вищих учбових закладів, що вивчають матеріалознавство, фізику металів та інші споріднені дисципліни.

Автореферат коректно відображає основний зміст дисертації. Дисертація добре структурована, матеріал викладено чітко і зрозуміло.

Разом із тим, до тексту дисертації варто зробити кілька зауважень та рекомендацій.

- Робота містить цілий перелік наукових проектів в рамках яких проводилось виконання дисертаційної роботи. Однак цей перелік подано у вигляді номерів держреєстрації, або просто номерів проектів. Нажаль, такий перелік не дає прямого уявлення про зміст та місце виконання проектів (відповідно і дисертаційної роботи).
- Бажано було б більш детально розписати особистий внесок автора в дисертаційну роботу. Це не ставить під сумнів пріоритетний внесок автора у роботу, але є однією із вимог до дисертацій і, як на мою думку, більш етично було б конкретизувати роль інших науковців, принаймні основних із співавторів публікаційних та співвиконавців обширної кількості тематик досліджень, у розробці тих чи інших питань, розглянутих в роботі.
- Як було вже відмічено, в роботі містяться експериментальні результати, отримані різноманітною кількістю методів та їх різновидностей. Хоча такі

методи є досить добре відомими, проте їх реалізація та приладова база можуть сильно відрізнятися, що звичайно знаходить відображення на чутливості та їх можливостях. Таке питання є досить суттєвим, зваживши на час виконання роботи (порядку 30 років з урахуванням дат публікацій та термінів проведення наукових робіт). Однак сама робота містить опис лише декількох методів одержання матеріалів для досліджень, але конкретний опис експериментальних методик, хоча б принаймні назва обладнання на якому були отримані ті чи інші результати, в роботі відсутні.

- На мою думку, дисертація місцями переобтяжена надмірною деталізацією, якої можна було б уникнути. Зокрема, загальні питання МП відомі і розроблені досить давно, тому можна було б значно скоротити відповідну кількість посилань та й обсяг самої дисертації, якщо використовувати не першоджерела, в яких розглянуто ті чи інші питання, а ті узагальнення про МП, що відображені у великій кількості монографій і навіть підручниках. Обсяг та надмірна деталізація може бути зменшена і за рахунок посилань на власні роботи автора дисертації. Велика кількість додатків у дисертаційній роботі, з однієї сторони, є позитивною рисою дисертаційної роботи, проте сильно збільшує її загальний обсяг. Зокрема, можна було б обійтися без наведення та аналізу подвійних діаграм стану.
- Як на мою думку, в дисертаційній роботі можна було б не розглядати результати досліджень сплавів Zr-Cu-Al-Ni-Ti та нітрид титану, оскільки мета роботи та відповідний рівень докторської дисертації, як за змістом, так і за кваліфікаційними вимогами, в тому числі і за публікаціями, цілком досягнутий і без результатів цих досліджень.
- Рівняння (1.1), використане до зведення концентраційних неоднорідностей до дії додаткових механічних сил, та відповідний рисунок 1.2,б, про концентраційну залежність енергії Гібса аустениту та мартенситу, в принципі може бути застосований не тільки для фазових переходів мартенсит-аустеніт, але й для інших типів перетворень, в яких має місце концентраційна та температурна залежність лінії рівноваги між двома

фазами на діаграмі стану (наприклад, аустеніт-ферит). І, в принципі, використаний алгоритм зведення справедливий для будь-яких типів перетворень. Проте, в дисертаційній роботі не оговорено, при яких умовах такий алгоритм характеризуватиме власне розглядуваний перехід мартенсит-аустеніт.

Однак, висловлені зауваження і побажання переважно стосуються об'єму та оформлення дисертаційної роботи і не впливають на її високий науковий рівень, наукову цінність та практичну значимість. Дисертаційна робота є завершеною працею, в якій отримані нові науково обґрунтовані результати, що в сукупності є важливими для розробки технологій виготовлення готових форм матеріалів з ефектом пам'яті форми з дисперсною мікроструктурою.

Вважаю, що дисертаційна робота Монастирського Геннадія Євгеновича «Закономірності фазових структурних перетворень в неоднорідних, нерівноважних і просторово обмежених станах функціональних матеріалів» за своїм змістом, актуальністю, новизною отриманих результатів відповідає вимогам, що висуваються до докторських дисертацій згідно з п.п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженою постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567 (зі змінами, внесеними згідно Постановам КМУ №656 від 19.08.2015р. та №1159 від 30.12.2015 р.), а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів.

Професор кафедри фізики металів
фізичного факультету Київського
національного університету
імені Тараса Шевченка,
доктор фіз.-мат. наук, професор

 М.П. Семенко

Підпис
Вчений
КАРАУЛЬНА Н.В.
11.08.2021р.
СЕКРЕТАР НДЧ

