

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Нізамєєва Максима Сергійовича «Фазовий склад, структура і фізико-механічні властивості аморфних і нанокристалічних сплавів $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$ », подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів, напрям 104 – фізика та астрономія

Дисертаційна робота М.С. Нізамєєва присвячена встановленню особливостей нанокристалізації з рідкого і аморфного станів в залежності від хімічного складу, режимів гартування (швидкості охолодження) та відпалу сплавів системи $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$ та дослідженню їх фізико-механічних властивостей.

Зростаючий в останні роки інтерес до пошуку сплавів з високою склоутворюючою здатністю (зокрема, до аморфізації в об'ємі) обумовлений їх унікальними властивостями та широким спектром можливих та вже реалізованих промислових застосувань.

Відомо, що умови твердіння розплавів в значній мірі впливають на кінцеву структуру та властивості металевих матеріалів. Так, у продуктах гартування з рідкого стану фіксується широкий спектр метастабільних структурних станів, включаючи нанокристалічний та аморфний. Матеріали з такими структурами характеризуються унікальними поєднаннями цінних фізичних властивостей. Найбільш перспективними в плані практичного застосування є об'ємні металеві стекла (ОМС), серед яких особливе місце посідають сплави на основі заліза, які називають ще аморфними сталями (АС). Сировина для виготовлення АС має відносно низьку собівартість, а отримувані сплави володіють надзвичайно високим рівнем міцнісних, зносо- та корозійно-стійких властивостей. Проте, практичне використання АС суттєво ускладнює той факт, що дані відносно термічної стійкості аморфних фаз, механізмів їх переходу у рівноважний стан та впливу кристалізації на фізико-механічні властивості є дуже обмеженими. Тому, без сумніву, напрям експериментальних досліджень та теоретичного аналізу формування структури швидкозагартованих сплавів $\text{Fe}_{42-71}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Al})_{10-32}\text{Y}_{1,8-2}(\text{Si}, \text{C}, \text{B}, \text{P})_{17-24}$ та вивчення їх властивостей, обраний Нізамєєвим М.С. при виконанні дисертаційної роботи, є вельми актуальним як для поглиблення уявлень про закономірності структуроутворення в обраних сплавах, так і для оптимізації технологічних режимів їх виготовлення.

У структурному відношенні дисертаційна робота Нізамєєва М.С. складається із вступу, п'яти розділів, висновків та переліку використаних літературних джерел. Загальний обсяг роботи складає 145 сторінок, 48 рисунків та 20 таблиць.

У вступі обгрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено наукову новизну, практичне значення отриманих результатів та окреслено особистий внесок здобувача, надано відомості щодо апробації матеріалів дисертаційної роботи та загальної кількості публікацій за її темою.

У першому розділі дисертації (літературному огляді) описані особливості структури і фізико-механічних властивостей аморфних металевих сплавів, оцінено термічну стійкість та досліджено механізми кристалізації аморфних сплавів. Проаналізовано критерії схильності сплавів до некристалічного твердіння та розглянуто умови отримання об'ємних металевих стекол і нанокристалічних матеріалів. Охарактеризовано основні механічні властивості швидкозагартованих складнолегованих сплавів. У заключному підрозділі наведені підсумки огляду літератури та на їх основі сформульовані задачі досліджень.

У другому розділі обгрунтовано вибір об'єктів запланованих досліджень, а також описані методики проведення експериментів. Структуру та фазовий склад швидкозагартованих зразків досліджували рентгенографічним методом з реєстрацією дифракційних картин на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому $\text{CoK}\alpha$ -випромінюванні. Термічну стійкість аморфного стану та характерні температури (T_g , T_m , T_L , T_{ons}) стрічкових та об'ємних зразків визначали методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) на приладі «Netzsch DSC 404 F1 Pegasus». Мікротвердість швидкозагартованих зразків вимірювали за допомогою стандартного мікротвердоміра ПМТ-3. Електроопір та термічний коефіцієнт опору вимірювали чотирьохзондовим методом на постійному струмі при швидкостях нагріву 5 та 10 К/хв. Мікроструктурні дослідження проводили на растровому електронному мікроскопі Tescan Mira 3 LMU. В цьому ж розділі описано методи виготовлення сплавів на основі Fe у вигляді стрічок, об'ємних пластин та стрижнів, а також приведено їх маркування.

Особливої уваги заслуговує той факт, що для виготовлення масивних швидкозагартованих зразків було розроблено та впроваджено у виробництво спеціальне обладнання – блок для надшвидкого охолодження розплаву (НШОР) та установку для лиття розплаву в мідну форму. Швидкість охолодження отриманих швидкозагартованих зразків оцінювали за їх товщиною (діаметром) за відомими з літератури співвідношеннями. Показано, що досягнуті в рамках даної роботи швидкості охолодження розплавів складали $\sim 10^2 - 5 \cdot 10^6$ К/с.

У третьому розділі охарактеризовано схильність нових складнолегованих сплавів на основі заліза до некристалічного твердіння. Аналіз склоутворюючої здатності проводився із застосуванням емпіричних критеріїв γ та γ_m , які представляють собою співвідношення характерних температур досліджуваних зразків. Отримані значення порівнювали з експериментально виміряними

критичними швидкостями охолодження сплавів. Кореляція результатів розрахунків з експериментальними даними вказує на можливість використання обраних термодинамічних критеріїв для прогнозування схильності сплавів на основі Fe до об'ємної аморфізації.

Досліджено процеси структуроутворення у швидкозагартованих об'ємних зразках багатокomпонентних сплавів системи Fe-(Ni,Cr,Mn,Mo,V,W,Nb,Cu)-(Si,B,C,P/Y). Було встановлено, що в їх структурі формується цілий спектр нерівноважних структурних станів, таких як однофазний аморфний, нанокомпозитний (тобто в аморфній матриці фіксуються нанокристали α -Fe) та нанокристалічних (10 – 40 нм), який складається із суміші нанокристалів α -Fe та/або γ -Fe, хімічних сполук ізоморфних метастабільним фазам $Me_3(B,C)$ і $Me_{23}(B,C)_6$ та невеликої кількості фаз ізоструктурних стабільним сполукам Fe_2B , Fe_5C_2 , Fe_7C_3 , Fe_2P (тип Co_2P) та Fe_3P .

Автором дисертаційної роботи було зроблено висновок, що основним чинником, який контролює схильність сплавів на основі Fe до некристалічного твердіння, є близькість складу сплаву до евтектичного. Таким чином, було встановлено, що найвищим рівнем схильності до склоутворення володіють леговані ітрієм та алюмінієм сплави НВСУ-1-1, НВСУ-2-1 та НВСУ-3-1), критичні товщини відливок яких складають 2,5, 2,5 та 2,6 мм відповідно.

Четвертий розділ дисертації присвячено встановленню закономірностей утворення структури та фазового складу при термообробці стрічкових та об'ємно-аморфізованих сплавів досліджуваної системи. Визначено параметри термічної стійкості аморфної фази. Показано, що найвищим рівнем термостійкості володіють аморфні сплави НВСУ-1-1 та НВСУ-2-1.

Досліджено процеси структуроутворення при нагріванні стрічкових та об'ємних аморфних зразків однакового хімічного складу (НВРС-4, NHRP-6, НВСУ-1-1, НВСУ-2-1) та доведено, що у випадку сплаву НВРС-4 механізми кристалізації як у стрічці, так і в масивному зразку є ідентичними, а температури склування та початку кристалізації співпадають. З іншого боку, в сплаві NHRP-6 спостерігається деяке зниження термічної стійкості в об'ємних зразках у порівнянні із стрічковими, що автор пояснює більшою кількістю в заморожених центрів кристалізації. ДСК-термограми стрічок та пластинок аморфних сплавів НВСУ-1-1 та НВСУ-2-1 характеризуються значними відмінностями, що пояснюють різною кластерною будовою вихідного стану цих зразків.

Було встановлено, що сплаву NHRP-6, що характеризується найвищим рівнем схильності до скло утворення, а при нагріванні кристалізується в одну стадію, притаманне найвище значенням енергії активації процесу кристалізації (629 Ккал/моль). Об'ємні аморфні зразки сплаву НВСУ-1-1 у порівнянні із стрічковими мають енергію активації нижчу на 18, 20, 34 та 47% для кожної з

чотирьох стадій перетворення, відповідно. Масивні зразки сплаву HBCY-2-1 відрізняються відсутністю третьої та четвертої стадій процесу кристалізації, а енергії активації першої та завершальної стадій у них майже на 26% нижчі, ніж у стрічкових зразках цього ж сплаву.

За результатами рентгенофазового аналізу зразків досліджуваних сплавів, нагрітих до температур завершення стадій перетворення, було визначено, які саме фази утворюються на різних етапах процесу кристалізації. Так, було встановлено, що структура швидкозагартованих стрічок сплаву HBCY-2-1 після нагрівання до температури завершення другої стадії кристалізації (1008 K) містить деяку кількість залишкової аморфної фази, поряд з якою утворюються фази, ізоморфні карбідам Cr_{23}C_6 , Fe_7C_3 та бориду Fe_2B , розміри кристалітів яких складають 6 – 30 нм. На третій стадії кристалізації аморфна фаза повністю кристалізується, а максимальні середні розміри нанокристалів карбідів, боридів та $\alpha\text{-Fe}$ мають вже субмікронний масштаб (100–150 нм). У то же час, кристалізація аморфної фази в сплаві HB-3 реалізується у дві стадії шляхом одночасного утворення нанокристалів твердого розчину на основі $\alpha\text{-Fe}$ та боридів Fe_3B (Ni_3P) і Fe_3B (Fe_3C). Основним процесом першого етапу перетворення є кристалізація боридів, а другого – утворення кристалів $\alpha\text{-Fe}$. Двофазна кристалізація за таким механізмом спостерігається уперше.

П'ятий розділ дисертації Нізамєєва М.С. присвячений дослідженню механічних, корозійних та електричних властивостей аморфних фаз і нанофазних композитів різного хімічного складу з урахуванням температурно-концентраційних умов нерівноважного твердіння розплавів при отриманні об'ємних зразків та кристалізації аморфних фаз в швидкозагартованих стрічках.

Підсумовані результати вимірювань мікротвердості аморфних стрічок та об'ємних пластинок та стрижнів досліджених в роботі сплавів. Зроблено висновок, що рівень H_{μ} зростає з підвищенням загального вмісту легуючих елементів в АМС. Показано, що мікротвердість об'ємних швидкоохолоджених зразків порівняно з стрічками лежить у більш широкому діапазоні значень від 5,40 ГПа до 16,2 ГПа. Встановлено, що причиною низької твердості пластинок певних сплавів (з високим вмістом Ni) є домінуюча частка твердого розчину на основі $\gamma\text{-Fe}$ в їх структурі (до 80%). Найбільшою міцністю характеризуються повністю закристалізовані пластинки товщиною 2 мм, які містять наномасштабні кристаліти метастабільних бориду Fe_3B та карбідів Cr_{23}C_6 і Fe_7C_3 із сплавів, що не містять вольфраму та РЗМ. Водночас, як показано, твердість об'ємних зразків з аморфною структурою є мінімальною серед всіх досліджених сплавів, що не містять $\gamma\text{-Fe}$.

Одним із найважливіх результатів, одержаних в роботі є встановлена пропорційна залежність величини H_{μ} вихідних нанокомпозитних структур (відносно м'які нанокристали $\alpha\text{-Fe}$, розподілені в аморфній матриці) від густини

цих нанокристалів. Водночас, значення мікротвердості повністю нанокристалічних об'ємних зразків, отриманих при різних швидкостях охолодження, добре корелюють з вмістом наномасштабних кристалів рівноважного бориду Fe_2B .

При дослідженні впливу термічної обробки на мікротвердість аморфних стрічок показано, що сплави леговані вольфрамом, ітрієм та алюмінієм після завершення всіх стадій накристалізації характеризуються рекордними значеннями мікротвердості - 17-22 ГПа. При цьому, показано, що в стрічках сплавів, які не містять Y, Al, W, нанокристалізація так само призводить до різкого підвищення H_u до 17-17,7 ГПа.

Результати випробувань на триточковий згин загартованих пластинок сплаву $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{14}\text{W}_2\text{C}_2\text{Si}_1\text{B}_{15}$ дозволили визначити напруження руйнування та встановити принципову відмінність руйнування цього нанокристалічного сплаву від руйнування крихких матеріалів типу керамік, - орієнтація поверхні зламу дозволила прийти до висновку, що руйнування контролювалось дією дотичних, а не розтягувальних напружень.

Загалом, в результаті дослідженні механічних властивостей нових стрічкових та об'ємних нанокомпозитних сплавів на основі заліза було доведено, що вони в кілька разів перевищують властивості промислових кристалічних сплавів на нікелевій основі. Крім того, в цьому розділі з використанням електрохімічного та гравіметричного методів показано, ці нові аморфні та особливо нанокристалічні стрічкові та об'ємні сплави характеризуються надзвичайно високою корозійною стійкістю, котра в 2-4 рази перевищує стійкість нержавіючої сталі та в 4-6 разів - інших відомих конструкційних сталей. Зокрема показано, що висока корозійна стійкість зразків АМС забезпечується наявністю в кількох сплавах ніобію, фосфору та хрому. Встановлено, що введені в сплав Р і Сг у співвідношенні 2:10 ат.%, забезпечують формування особливо щільних захисних шарів, які є стійкими у контакті з агресивним середовищем і в примусових окисдно-відновних процесах практично не руйнуються.

Надзвичайно цікавим і показовим є останній підрозділ дисертаційної роботи Нізамєєва М.С., в якому наведені приклади практичного використання розроблених під час виконання роботи АМС та нанокристалічних сплавів. Показано, що серед функціональних властивостей нових сплавів надзвичайно важливим є високий питомий електроопір аморфних стрічок ($\rho > 140 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$).

Встановлено, що сплав $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19,4}\text{Co}_{8,5}\text{Cr}_{5,7}\text{Mo}_{1,9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5,5}$ з найвищим значенням ρ характеризувався найнижчим температурним коефіцієнтом опору (ТКО) - $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом/К}$ у інтервалі 300–600 К, що є досить важливим для його практичного використання при виготовленні низькотемпературних інфрачервоних стрічкових нагрівачів.

Дисертантом здійснена по-суті швидка промислова реалізація розробленого та запатентованого за його участі нового енергоефективного стрічкового сплаву, - укладено Ліцензійний договір між ІМФ ім. Г.В.Курдюмова НАН України (Ліцензіар) та ТОВ «МЕЛТА» (Ліцензіат) на право використання «Резистивного корозійностійкого аморфного сплаву на основі заліза».

В цілому, дисертаційна робота Нізамєєва М.С. виконана на високому професійному рівні. Вона містить значну кількість результатів експериментальних досліджень, які відповідають критеріям наукової новизни та практичної цінності. За результатами дисертаційних досліджень автором опубліковано 8 наукових робіт: 6 статей у провідних фахових журналах України, 4 з яких входить до міжнародної науково-метричної бази SCOPUS, отримано 1 патент України на винахід, а також 2 тези доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Однак, поряд із відзначеними вище численними позитивними результатами, дисертаційна робота Нізамєєва М.С. має і деякі недоліки, а саме:

1. Хоча і в методичному розділі дисертації обґрунтовано вибір того, чи іншого легуючого компоненту, але, як на мій погляд, слід було б зупинитися на цьому більш детально. Зокрема, з цього розділу є не зрозумілим, настільки вибір тих чи інших елементів та їх концентрацій здійснено при виконанні цієї роботи, чи при виконанні комплексних робіт відділу кристалізації Інституту металофізики. Крім цього, бажано було б оцінити термодинамічні аспекти утворення тих чи інших структур, в тому числі і ентальпійний та ентропійний внески. Роль останнього, зважаючи на багатоконпонентність сплавів, може бути суттєвою.

2. У табл. 3.1 («Параметри структури досліджених сплавів») наведені результати не для всіх досліджених зразків. Наприклад, відсутня інформація щодо структурних параметрів аморфних стрічок сплавів НВСУ-1-1, НВСУ-2-1, НВСУ-3 і т.д.

3. Оскільки на самому початку роботи усі досліджувані сплави розділили на 4 групи, які відрізнялися різним вмістом металоїдів, було б доцільно в подальшому представленні результатів експериментальних досліджень враховувати саме цю особливість груп сплавів.

4. На рис. 3.4а дублюється інформація на самому рисунку та його підпису. Те саме стосується рис. 3.6, 3.7.

5. На рис. 3.11 позначено максимуми на дифрактограмі швидкоохолодженого сплаву НВ-4, але у підписі до рисунку немає їх розшифровки.

6. В четвертому розділі на стор. 101 є фраза: «З аналізу дифракційних картин стрічок, підданих нагріву до температур завершення кожного з

максимумів тепловиділення, позначених на рис. 4.11, впливає, що на першій стадії кристалізації в діапазоні температур (818–900 К) в аморфній фазі формуються дисперсні кристали двох фаз.» Однак, автором не наведена інформація щодо фаз, які формуються під час нагріву аморфних стрічок. На рис. 4.11 ці дані також відсутні, дифракційні максимуми не позначені.

7. Висновок дисертанта на стор. 112 про те, що «спостерігається кореляція між мікротвердістю аморфних сплавів та їх термічною стійкістю (температурою початку кристалізації)» здається дуже мало обґрунтованим. Було б бажано привести прямі докази цього у вигляді побудованої залежності $H_{\mu}(T_{\text{ons.}})$, тим більше, що експериментальних даних для цього отримано більш ніж достатньо...

8. Деякі із загальних висновків є простою констатацією фактів (наприклад, п.п.1,2,7). Було б бажано більше звернути увагу на фізичні причини, що обумовлюють ті чи інші процеси та параметри.

Проте, приведені зауваження ні в якому разі не знижують цінності отриманих автором результатів, цікавих для теорії та практики фізики металів.

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею, в якій отримані нові науково обґрунтовані експериментальні результати. Текст оформлений за останніми вимогами до дисертаційних робіт та добре вчитаний.

Зміст автореферату повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що за актуальністю, науковою новизною та практичним значенням отриманих результатів дисертаційна робота Нізамєєва М.С. відповідає усім вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р., а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів.

Професор кафедри фізики металів
фізичного факультету
Київського національного Університету
імені Тараса Шевченка,
доктор фізико-математичних наук,
професор



Семенко М.П.