

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Гончарука Дмитра Андрійовича «Закономірності впливу легування галієм на формування структури і властивостей спечених матеріалів функціонального призначення на основі Fe та Al», подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія і композиційні матеріали

Актуальність обраної теми, відповідність роботи спеціальності 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали, повизну досліджень та отриманих результатів.

Застосування магнітострикційних матеріалів засноване на явищі магнітострикції і магнітопружному ефекті, тобто зміні розмірів тіла в магнітному полі і магнітних властивостей матеріалу при механічних впливах. Серед поширених елементів відчутним магнітострикційним ефектом володіють Fe, Co і Ni, серед рідкоземельних металів – Dy, Tb, Gd. Магнітні матеріали переважно є сплавами, хоча існують й кераміки (ферити), що не проводять електричний струм. До магнітострикційних матеріалів відносяться матеріали системи Fe-Ga, магнітні властивості яких відомі понад 50 років. Проте інтерес до цих сплавів різко зріс на початку 2000 років, коли у США були розроблені феромагнітні сплави на основі подвійної системи Fe-Ga, названі галфенолами (Galfenol: аббревіатура утворена від Gallium, Ferrum, NOL – The Naval Ordnance Laboratory) Галфеноли мають велику магнітострикцію насичення серед сплавів на основі заліза - до 400 ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$) в монокристалах. Вони стали альтернативою залізовмісним сплавам з високим вмістом рідкісноземельних елементів (напр. Terfenol-D, що має склад $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$), і які характеризуються низькими механічними властивостями. Найкращі функціональні властивості в галфенолах досягаються при вмісті Ga близько 17...19 або 27...29 ат. %. У міру збільшення вмісту Ga у Fe-Ga-сплавах їхня структура стає більшою складною, і при

термічних впливах має місце цілий каскад фазових перетворень першого та другого роду, які дотепер є недостатньо вивченими.

Наразі сплави Fe–Ga активно використовуються в електронних приладах, таких як гідроакустичні локатори, датчики ехолокації, засоби підводного зв'язку, тощо. Але і дотепер фізичні причини формування їх функціональних властивостей є значною мірою нез'ясованими, незважаючи на багаторічні зусилля. На питання чому немагнітний Ga радикально збільшує магнітострикцію в сплавах заліза, і чому на залежності константи магнітострикції від вмісту Ga спостерігаються всього два максимуми, однозначної відповіді немає дотепер. Ця прогалина у наших знаннях пов'язана з браком інформації щодо структурних трансформацій при термообробці цих матеріалів. Використання традиційного набору металознавчих методик, таких як металографічний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, магнітна віброметрія, комплекс механічних випробувань та ін., хоча і допомогло вивчити багато особливостей фазових перетворень в галфенолах, але не дало відповіді на основне питання про природу їх високої магнітострикції.

Актуальність теми полягає в необхідності вивчення фазових та структурних перетворень в матеріалах на основі системи Fe-Ga, без яких неможливо наразі вирішення проблем, виникаючих у ході подальших досліджень галфенолів.

Ступінь обґрунтованості, достовірності та новизни кожного з наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації (звернувши увагу на сумнівні висновки і твердження).

Про обґрунтованість вибору напрямку досліджень та постановки їх основних завдань свідчить їх зв'язок з науковими програмами та затвердженою тематикою науково-дослідних робіт ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України:

«Фізико-технологічні основи процесів структуроутворення при синтезі високодисперсних порошкових систем і отриманні з їх використанням залізовуглецевих ливарних сплавів та 5 спечених композитів з підвищеним рівнем механічних та функціональних властивостей III-25-17(Ц) (№ 0117U000251); Дослідження умов формування структури та властивостей високозносоустійких керметів на основі WC, TiC та абразивних III-15-19(Ц)

(№0119U101412); Науково технологічні принципи синтезу та консолідації високозносоустійких композитів на основі сплавів алюмінію та титану, армованих високомодульними сполуками III-5-21(№0121U108663); Розроблення науково-технологічних основ отримання постійних магнітів методом порошкової металургії для акселерометрів спеціального призначення (№ 0124U001245). Здобувач, як виконавець, приймав участь у виконанні досліджень у рамках зазначених держбюджетних відомчих та цільових тем ІПМ НАНУ.

Достовірність отриманих результатів забезпечена застосуванням стандартних методів визначення фізичних та механічних властивостей зразків, В роботі використані наступні фізико-механічні методи досліджень: оптична та електронно-растрова мікроскопія, диференційний термічний аналіз (ДТА), рентгенофазовий аналіз (РФА), локальний рентгеноспектральний аналіз (РСМА), корозійні випробування, дослідження електроопору, механічні випробування на одновісне стискання та на 3-точковий згин, випробування на магнітні (магнітострикційні) властивості.

Наукова новизна роботи відображена наступними положеннями:

1. Вперше підтверджено ефективність використання термічно синтезованої лігатури системи Fe - Ga за концентрації галію до 50 % (мас.) для отримання спечених магнітострикційних матеріалів галфенолової групи з підвищеними фізико-механічними та функціональними властивостями.
2. Дістало подальшого розвитку уявлення про фазові трансформації при спіканні матеріалів системи Fe - Ga - Al в області концентрацій, збагачених алюмінієм (від 50 до 90 % (мас.)), які відбуваються при взаємодії розплаву алюмінію з компонентами Fe - Ga лігатури. Запропоновано основні механізми фазо- та сплавоутворення в цих умовах пов'язані з зустрічною дифузією атомів Fe та Al і Ga на межі розділу рідкої і твердої фаз (розплав Al - тверда лігатура), що супроводжується насиченням галієм алюмінію та формуванням інтерметалідів складу Al_3Fe , Fe_2Al_5 та $Al_{2,5...3,5}(Fe, Ga)$.
3. Вперше встановлено вплив Ga на процеси ущільнення при спіканні пресовок із матеріалів системи Fe - Ga - Al в області концентрацій, збагачених залізом (78-84 % (мас.) Fe). Показано, що після спікання при 1200 оС щільність зразків

підвищується при зростанні вмісту Ga в складі матеріалу. Максимальний рівень відносної густини спеченого матеріалу (~97 % від теор.) досягається для матеріалу складу Fe - 21,5 % (мас.) Ga. Натомість, наявність Al в складі шихти призводить до підвищення рівня пористості зразків після спікання, що, вірогідно, обумовлено ефектом Френкеля.

4. Удосконалено технологічну схему отримання матеріалів в режимі термічного синтезу карбідів і нітридів титану in-situ під час спікання компактованих сумішей з порошків Fe, Ti, C та B₄C, та вплив Ni та Ga на цей процес. Вперше встановлено, що із збільшенням вмісту Ni (10...20 % (мас.)) в шихті стехіометрія карбиду титану знижується (до TiC_{0,65...0,7}), тоді як при введенні Ga (15...35 % (мас.)) у вихідну шихту - збільшується (до TiC_{0,70...0,95}). Спостерігається підвищення дисперсності тугоплавких частинок у разі додавання у вихідну шихту B₄C замість C, а також при введенні порошку Ni або Ga (у складі лігатури з залізом).

5. Вперше встановлено, що корозійна стійкість синтезованих матеріалів (у розчині 3 % NaCl) підвищується при одночасному їх легуванні бором та б галієм. Максимальний ефект спостерігається для складу 30% (мас.) (Fe - Ga) - - (Ti - B₄C), завдяки чому цей матеріал з групи малостійких (8 бал за 10- бальною шкалою) переходить до групи корозійностійких (5 бал). Це є відмінний показник для групи магнітом'яких матеріалів на основі Fe, оскільки багато з них (електротехнічні сталі, альсіфер, альфер, та ін.), мають низьку корозійну стійкість в аналогічних умовах (8-10 бал).

6. Вперше розроблена технологічна схема отримання порошкового матеріалу Fe - 21,5Ga, який проявляє магніострикційний ефект (>210 ppm), що відповідає рівню, або навіть перевищує його для комерційних галфенолів, отриманих методами литва з подальшою прокаткою. Вперше отримані матеріали на основі матеріалу Fe - 21,5Ga, леговані Al, або зміцнені тугоплавкими сполуками TiC, TiB₂ або TiN (до 5 % (об.)), які володіють достатнім рівнем магніострикції (вище 130...180 ppm), в поєднанні з високим рівнем механічних характеристик (границя пропорційності в умовах стиснення досягає 900 МПа), та стійких до корозії у розчині 3 % NaCl (4-6 бали по 10-ній шкалі корозії).

Значимість для науки і практики висновків та рекомендацій дисертанта, можливі конкретні шляхи їх використання;

Результати проведених досліджень поглиблюють наукові уявлення щодо процесів фазо- та структуроутворення в досліджуваних порошкових системах і сприяють розширенню сфер застосування та асортименту матеріалів на основі заліза. Отримання порошкових сплавів на базі подвійних та потрійних систем Fe-Ga, Al-Ga та Al-Fe-Ga може розглядатися як лігатура для введення Ga та Al у склад металів і сплавів. Крім того, досліджені порошкові сплави Al-Ga, що мають властивості твердих тіл в широкому діапазоні концентрацій, можуть використовуватися у вихідному стані, або після подрібнення у пристроях генерації водню.

Запропонована технологічна схема отримання порошкових магніострікційних матеріалів складу Fe-17,9% мас. Ga, зміцненого дисперсними частинками TiB_2 , TiN та TiC у кількості до 5 % об., з оптимальним комплексом магнітних, електропровідних та механічних характеристик, та високим опором до корозії відповідає вимогам до комерційних литих деформованих сплавів Fe-Ga. Розроблена схема отримання матеріалу має переваги перед технологіями литва сплавів Fe-Ga, оскільки вже на етапі компактування сумішей можна отримувати необхідну форму і товщину виробів. Розроблений дослідний стенд для вимірювання магнітних характеристик матеріалів, на якому реалізовано декілька варіантів непрямого методу оперативної оцінки магніострикції матеріалів, рекомендовано для експрес-контролю магніострикції матеріалів в умовах виробництва.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність в цілому;

Дисертацію написано державною мовою, рисунки і таблиці оформлено відповідно до вимог. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків та переліку використаних джерел. Повний обсяг роботи становить 220 сторінок, Містить 43 рисунка, 28 таблиць та 5 додатків. Список посилань включає 164 найменування.

У вступі розкрито суть і стан наукової проблеми, актуальність роботи, сформульовано мету, основні завдання та методи досліджень, викладено наукову

новизну отриманих результатів та їх практичну цінність, наведено відомості про апробацію та публікації за матеріалами дослідження.

У першому розділі проведено огляд науково-технічної літератури щодо феромагнітних магнітострикційних матеріалів, до яких відносяться матеріали на базі системи Fe - Ga. Зокрема, на початку 2000 років, у США були розроблені феромагнітні сплави на основі подвійної системи Fe - Ga - галфеноли, які мають високу магнітострикцію насичення серед сплавів на основі заліза (200...400 ppm, де 1 ppm = 10^{-6}). Вони стали альтернативою 8 залізовмісним сплавам з високим вмістом рідкісноземельних металів. Найкращі функціональні властивості в галфенолах досягаються при вмісті Ga близько 17...19 або 27...29 % (ат.), а при подальшому збільшенні вмісту Ga у Fe-Ga сплавах їхня структура стає більшою складною, а магнітострикційні властивості погіршуються. Магнітні та механічні властивості галфенолів визначаються умовами їх отримання, крім того, їхні характеристики можуть бути покращені за рахунок легування деякими перехідними елементами та рідкоземельними металами. Серед легуючих домішок елемент Al є найбільш близьким до Ga за властивостями, що робить його використання найбільш привабливим з точки зору, як економічної ефективності так і очікуваних позитивних результатів. Аналіз літературних джерел з цієї тематики показав, що незважаючи на активне використання галфенолів в електронних приладах, фізичні причини формування їх функціональних властивостей залишаються не до кінця вивченими та поясненими, незважаючи більш ніж 20 років науковоприкладних досліджень в цій області. Данні щодо фазових рівноваг в системі Fe - Ga різняться у різних авторів, а області концентрацій > 45 % (ат.) Ga дотепер є слабо вивченими. Щодо досліджень фазового стану у потрібній системі Fe - Al - Ga, то вони обмежені окремими роботами, де вивчалися фазові перетворення в залізному куті концентраційного трикутника при 600 оС, та матеріалів (90...30) % (ат.) Fe при постійному співвідношенні двох інших компонентів ($Ga_{0,75}Al_{0,25}$) в політермічному перерізі до температури 800 оС. Брак матеріалознавчих відомостей щодо систем, які складають концентраційний трикутник потрібної

діаграми стану Fe - Ga - Al ускладнює дослідження фазових рівноваг в ній. Обґрунтовано актуальність теми, визначена мета та задачі досліджень.

У другому розділі описано матеріали, устаткування та експериментальні методи дослідження. Як вихідні компоненти використовували порошки заліза (ПЖР-2.200.28, ГОСТ 9849-86, 99,95 % (мас.) Fe) та титану (ПТХ-8) (фракції < 100 мкм), алюмінію (ПА-4, ГОСТ 6058-73) (у стані поставки), гідриду титану TiH₂ (ТУ48-10-78-83), карбиду бору (ТУ 036462-74) (Запорізький абразивний комбінат), карбід титану (ТУ 6- 09-492-75), нітриду титану (ТУ 6-02-991-75) та бориду титану (ТУ 6-09-112- 75) (які подрібнювались у вібраційному млині, відбиралися фракції <100 мкм). Галій використовували у вигляді злиwkів марки Гл-1 (ГОСТ 12797), графіт – марки ГК-1 (ГОСТ 17022-8). Для отримання лігатурного сплаву Fe - Ga використовувати суміш подрібненого галію з порошком заліза (фракцій менше 100 мкм) у співвідношенні компонентів, близькому до еквіатомного складу (Fe-55 % (мас.) Ga). Отримували сплав при температурі 1200 оС. Сплави Al - Ga із вмістом галію 10, 30, 50, 70 та 90 % (мас.) виготовляли сплавленням компонентів при 1000 оС. Отримані зразки деформували в пластини товщиною 1,5-2 мм. 9 Для отримання матеріалів системи Fe - Al - Ga як вихідні використовували порошки Fe і Al та лігатуру складу Fe - 45 % (мас.) Ga. Перед змішуванням з порошками металів лігатуру подрібнювали та використовували фракції ≤ 100 мкм. Готові суміші формувалися в брикети діаметром та висотою 20 мм пресуванням при тиску 400 МПа. Для досліджень алюмінієвого кута системи Fe - Al - Ga зразки одного складу, в свою чергу, розділяли на три групи, для спікання при температурах 800, 1000 та 1200 оС. Для досліджень залізного кута діаграми Fe - Al - Ga було виготовлено 7 партій сумішей різного складу, серед яких 2 двокомпонентних склади (Fe - 17,5 % (мас.) Al та Fe - 21,4 % (мас.) Ga, всі інші – мали трикомпонентний склад, в якому поступово заміщували Al на Ga. Готові суміші пресували в брикети діаметром 20 мм під тиском 700 МПа. Основна температура спікання становила 1150 оС. Для дослідження термічного синтезу карбідів і боридів титану в матеріалах системи Fe - Ti - C(B4C) виготовляли модельні сплави зі зміною кількості Fe в межах від 30 до 70 % (мас.). Синтез тугоплавких

сполук здійснювали при температурі 1200 оС в печі електроопору, використовуючи контейнер з плавким затвором. Описані методики дослідження структури, фазового складу, механічних властивостей, вимірювання електроопору та магнітострикційних характеристик отриманих матеріалів (на стенді власної розробки).

У третьому розділі. Відомо, що використання порошоків як вихідних матеріалів, прискорює фізико-хімічні процеси сплавоутворення, але застосування методів порошкової металургії при отриманні матеріалів Fe - Ga функціонального призначення поки не отримало значного розвитку. В першу чергу це пов'язано з тим, що безпосереднє введення у вихідний шихтовий матеріал подрібненого галію, що має температуру плавлення близько 28 оС, пов'язано із значними технологічними складнощами. Тому в роботі галій в порошоків вихідні суміші вводили у складі лігатурних сплавів системи Fe - Ga. Проведені дослідження по вивченню процесів сплавоутворення в системі Fe - Ga з використанням порошоків технологій. Згідно рівноважної системи Fe - Ga, області концентрацій ≤ 50 % (ат.) Ga відрізняються структурною нестабільністю та цілим каскадом фазових перетворень в широкому діапазоні температур. Термічна нестабільність матеріалу робить неприйнятним його використання як лігатури. Тому, були визначені нерівноважні умови отримання стопу еквіатомного складу (Fe – 55 % (мас.) Ga), за яких вдалося отримати практично однофазну структуру сплаву, що складається з інтерметаліду Fe₃Ga₄ (≥ 90 % (об.)). Сплав характеризується стабільним складом та підвищеною крихкістю ($H_c = 5,5 \dots 7$ ГПа). Отримані зразки мають вигляд компактних щільних зливок, які після руйнування мають крихкий злам, що полегшує процеси його подрібнення за необхідності використання лігатури у порошковому стані.

В четвертому розділі представлені результати досліджень залізовмісних матеріалів, отримання яких включало in-situ синтез карбідів та боридів титану під час спікання. Вивчено вплив легуючих домішок на фазоутворення в системах Fe - Ti-C(B) та Fe - Ti-C(B). Як легуючі були вибрані метали Ni та Ga, які в подвійних системах з Fe утворюють необмежені (Fe - Ni) та обмежені тверді розчини (Fe - Ga). Проведені дослідження фазо- та структуроутворення в

матеріалах, синтезованих з сумішею складу Fe - (Ti - C) та Fe - (Ti - B₄C) з різним співвідношенням металевої та реакційної складових.

В п'ятому розділі представлені результати випробувань матеріалів на основі системи Fe - Ga на корозійну стійкість, механічних характеристик на стискання, а також визначення їхніх електрорезистивних властивостей. Для встановлення корозійної стійкості матеріалів проведено 2 серії випробувань в нейтральному водяному розчині 3-х % NaCl (РН ≈ 7). Перша 26 серія дослідів включала корозійні випробування зразків, отриманих термічним синтезом in-situ під час спікання сумішею порошків за технологічною схемою. Зразки для 2 серії дослідів отримували за технологічною схемою, що включала отримання сумішею відповідного складу з порошків заліза, лігатури та дисперсних частинок карбідів, або боридів чи нітридів титану при температурі спікання 1200 оС в середовищі в чистому Ar, протягом 1 год.

Результати механічних випробувань матеріалів на стискання проводили згідно ГОСТ 25.503-97

В шостому розділі обґрунтований вибір методики оцінки коефіцієнту магнітострикції зразків в рамках дилатометричного способу вимірювання цієї характеристики та приведені результати дослідно-промислової апробації магнітних властивостей матеріалів.

Зауваження до оформлення дисертації;

Дисертація оформлена у відповідності до вимог МОН згідно наказу №40 від 12.01.2017.

Повноту викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях, ідентичність змісту автореферату й основних положень дисертації.

Основні результати досліджень, представлених в дисертації, викладені в опублікованих статтях повністю. Автореферат відповідає змісту дисертації та відображає основні наукові положення роботи. Зміст автореферату та основних положень дисертації ідентичні.

До представленої дисертаційної роботи можна висловити наступні зауваження.

1. В розділі 3 досліджені подвійні сплави систем Fe-Ga та Al-Ga, структура та фазовий склад яких відрізняється від рівноважних. В тексті дисертації сказано, що лігатурний сплав Fe-55 %мас.Ga складається в основному з

інтерметаліду Fe_3Ga_4 , хоча за діаграмою стану сплав має бути двофазним і складатися з суміші інтерметалідів різного складу. В роботі не проведено дослідження впливу температури, середовища, умов компактування, швидкості нагріву та охолодження на формування структури та фазового складу лігатури, що дозволило б керувати процесом фазоутворення в данній системі.

2. Отримані дуже цікаві результати щодо матеріалів Al-Ga, зокрема щодо змін параметрів ґратки твердого розчину на основі алюмінію при розчиненні в ньому галію. Але робота в цьому напрямку не отримала логічного продовження, тобто більш детального вивчення структурних змін у сплавах в широкому інтервалі температур. Це необхідно для розширення можливостей отримання сплавів з великим вмістом галію у твердому стані, що є дуже затребуваним завданням для водневої енергетики.
3. В розділі, де досліджено термічний синтез в матеріалах систем Fe-(Ti-C) та Fe-(Ti-B₄C) та вплив Ni та Ga на цей процес, стверджується, що обидва легуючих елемента позитивно впливають на формування дисперсної структури залазовмісної матриці, але за оцінкою змін параметру ґратки карбиду титана вплив цих елементів є протилежним, тобто нікель знижує параметр ґратки, а галій – навпаки – збільшує стехіометрію карбиду. В тексті приведені результати проведення ДТА сплавів Ti-Fe та Ti-Fe-Ge щоб обґрунтувати пояснення позитивного впливу галію, але немає такого роду даних для пояснень негативної дії нікелю.
4. В розділах 5 та 6 приведені результати різних випробувань. Наведені дані механічних характеристик в умовах стискання та згину матеріалів, отриманих додаванням дисперсних частинок (TiC, Ti₂B та TiN) в матеріал системи Fe-Ga, та приведені результати випробувань корозійної стійкості матеріалів, отриманих як термічним синтезом, так і додаванням диспергованих тугоплавких сполук. За результатами корозійних випробувань матеріали, в які додавали дисперсні частинки тугоплавких сполук мають значно кращий опір корозії. Незрозуміло міркування, за яких

не проводилося випробування механічних та магнітних властивостей термічно синтезованих матеріалів.

Дані зауваження не знижують наукову та практичну цінність роботи, а головним чином відкривають нові напрямки подальших досліджень.

Висновок

Дисертаційна робота Гончарука Д.А. «Закономірності впливу легування галієм на формування структури і властивостей спечених матеріалів функціонального призначення на основі Fe та Al» є завершеною науково-дослідною роботою, яка вирішує актуальну науково-технічну задачу розроблення новітніх порошкових магнітострикційних матеріалів з оптимальним комплексом магнітних і механічних характеристик та підвищеною корозійною стійкістю на основі результатів дослідження процесів фазо- та структуроутворення, а також вивчення закономірностей впливу технологічних режимів виготовлення на основні функціональні та фізико-механічні властивості спечених матеріалів. За актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх достовірністю та практичною значимістю задовольняє вимогам п.п. 7, 9 «Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року № 1197, а її автор, Гончарук Дмитро Андрійович, заслуговує присудження наукового ступеня кандтдата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія і композиційні матеріали

Офіційний опонент,
доктор технічних наук,
професор,
професор кафедри матеріалознавства
Луцький національний технічний
університет МОН України,



ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ:
Учений секретар
ЛУЦЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
професор Алла ЗЕМКО

Рудь В.Д.