

ВІДГУК

офіційного опонента **ЄРШОВОЇ Ольги Георгіївни**

на дисертаційну роботу

БОРУХА Ігоря Володимировича

«Вплив водневої обробки на структуру та магнітні властивості матеріалів на основі інтерметалідів $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та SmCo_5 »,
представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

Актуальність теми дисертації.

Постійні магніти є складовими елементами в багатьох приладах. Найчастіше вони застосовуються в електродвигунах та генераторах електричної енергії. Найбільш затребуваними на сьогоднішній день є магніти з високою коерцитивною силою та магнітною енергією. Інтерметаліди на основі рідкісноземельних та перехідних металів (РЗМ-ІІМ) – SmCo_5 , Sm_2Co_7 , $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ та $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ мають на сьогодні найвищі магнітні властивості. Коерцитивна сила є важливою характеристикою сталей магнітів. Над можливістю її підвищення працюють провідні науковці в лабораторіях цілого світу. На сьогоднішній день науці відомо взаємозв'язок між коерцитивною силою і мікроструктурою сталого магніту. Відомо, що зі зменшенням розміру зерен коерцитивна сила магніту зростає. Серед методів, які дозволяють зменшити розмір зерен є наступні: помел, виливання з розплаву, видавлювання та воднево-вакуумна обробка шляхом гідрування-диспропорціонування-десорбування-рекомбінування (ГДДР). Під час помелу спочатку формується порошок з частинками з розміром декілька десятків нанометрів, який потім пресують і спікають. Розмір зерен в даному випадку буде дорівнювати розміру частинок, які спеклися і сформували міжзеренні границі спеченого матеріалу спресованого порошка. В методі виливання з розплаву розмір зерен залежить від швидкості охолодження. В даному методі одержуються тонкі стрічки, які потім мелються на порошок. Цей порошок пресується і спікається іскровим плазмовим спіканням. Отримується наноструктура в об'ємному зразку з розмірами зерен від декількох нанометрів до десятків нанометрів. За допомогою видавлювання розмір зерен не є однаковий в перпендикулярних напрямках: утворюються видовжені зерна цеглоподібної форми. Недоліком методу помелу і виливання з розплаву є дуже низька, або майже відсутня магнітна анізотропія. В методі видавлювання є видовженої форми зерна, через що наноструктуру можна вважати присутньою лише в певному напрямку спеченого матеріалу. Одним з альтернативних методів, який дозволяє усунути недоліки методів помелу, виливання з розплаву та видавлювання є хімічна реакція сплаву з воднем, або іншими словами фазове перетворення ГДДР. Рушійною силою хімічної реакції за даної температури та тиску водню є два фактори: перший - прагнення системи перебувати в стані з мінімальною енергією (найбільш термодинамічно вигідний стан системи взаємодіючих частинок), другий – прагнення системи досягнення найбільш імовірного стану за даних умов тиску і температури. Реакція диспропорціонування системи взаємодіючих частинок $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ з воднем відбувається тому, що за даної температури існування фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ є термодинамічно невігідним і система взаємодіючих частинок переходить в стан з мінімальною енергією, тобто утворюються такі фази як NdH_x , Fe_2B , Fe (найбільш термодинамічно вигідний стан та найбільш імовірний за даних умов тиску водню та температури стан). В процесі хімічної реакції

рекомбінування в вакуумі найбільш термодинамічно вигідним станом системи взаємодіючих частинок стає існування фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, тому фази Nd , Fe_2B , Fe назад сполучаються в фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В даному випадку зменшення розміру зерен досягається завдяки тому, що після ГДДР є пониження температури кристалізації фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ з фаз Nd , Fe_2B , Fe під час десорбування – рекомбінування (ДР) на 500°C та нижче від температури кристалізації фази з розплаву $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, яка є рівна 1430°C . В випадку якщо отримувати фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ з розплаву тоді її зерна виростають до розмірів 200 мкм, бо висока температура. Тоді як після рекомбінування за температури 900°C зерна фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ виростають близько 100 нм, бо низька температура.

Дисертаційна робота І.В. Боруха розв'язує ряд задач про взаємозв'язок між помелом сплаву та отриманням анізотропних порошоків, які є складовими елементами в процесі виготовлення анізотропних наноструктурованих магнітів, взаємозв'язок між тиском водню під час процесу гідратування-диспропорціонування та наявності залишків основної феромагнітної фази, між тиском пресування та пористістю між температурою рекомбінування та мікроструктурою спеченого феромагнітного сплаву. Результатом дисертаційної роботи є знаходження параметрів обробки для сплавів на основі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та SmCo_5 за яких спечені матеріали є наноструктурними, магнітоанізотропними та висококоерцитивними. Тому дисертаційна робота І.В.Боруха є актуальною, має наукове теоретичне та практичне значення, відповідає сучасним науковим напрямкам.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Роботу виконано у відділі «Водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики» Фізико-механічного інституту імені Г.В. Карпенка відповідно до тематичних планів НАН України, в яких дисертант був виконавцем і відповідальним виконавцем, а саме: проєкт № 35 «Розробка водневих технологій здрібнювання мікроструктури феромагнітних сплавів на основі $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ для підвищення властивостей сталих магнітів» цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях» (номер державної реєстрації 0111U004606; 2011-2015 рр.); тема № 27-2.49 «Розроблення нових методів синтезу та водневих технологій для поліпшення структури і властивостей функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних і d-перехідних металів» (номер державної реєстрації 0112U002774; 2012-2016 рр.); тема № III-138 «Розроблення фізико-хімічних засад синтезу, модифікування та оброблення воденьякумулюючих, електродних і магнітних матеріалів на основі легких металів та сплавів РЗМ з покращеними робочими характеристиками» (номер державної реєстрації 0118U000458; 2018-2020 рр.)

Загальна характеристика та зміст роботи.

Метою роботи у формулюванні автора є у знаходженні таких параметрів помелу частоти та тривалості помелу за яких отримуються наноструктуровані анізотропні порошки феромагнітних матеріалів на основі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та SmCo_5 та знаходження таких параметрів спікання (тиску водню та температури) ГДДР за яких спечений матеріал є наноструктурований та магнітоанізотропний. Для досягнення поставлених цілей було вирішено такі задачі: визначено умови оброблення у водні методом ГДДР за яких формуються магнітоанізотропні матеріали на основі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та SmCo_5 з одночасним спіканням порошоків за понижених температур та формуванням в матеріалах магнітоанізотропної наноструктури.

Вперше спечено у водні шляхом ГДДР за низької температури порошки сплавів $\text{Nd}_{11,7}\text{Fe}_{81,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_6$ ($\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$) і встановлено, що для отримання спечених наноструктурованих і з низькою пористістю матеріалів необхідно: 1) порошки пресувати за тиску 2-6 т/см²; 2) диспропорціонування реалізувати за тиску водню 0,05 МПа і температури 700 °С; 3) рекомбінування проводити за температури до 850 °С.

Вперше встановлено залежність необхідного тиску водню для диспропорціонування сплаву $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$ від умов помелу: тиск знижується зі зменшенням розміру частинок порошку, який залежить від частоти помелу. Показано, що оброблення розмеленого сплаву $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$ методом ГДДР необхідно проводити за тиску 0,1-0,5 МПа і за температури 650 та 950 °С під час диспропорціонування та рекомбінування, відповідно.

Вперше спечено у водні шляхом ГДДР порошки сплавів на основі SmCo_5 і встановлено: 1) спікання відбувається за температури до 950°С; 2) в спечених матеріалах формується наноструктура з розмірами зерен 60-100 нм; 3) пористість спечених матеріалів становить до 0,8%.

Вперше застосовано ГДДР для оброблення спечених магнітів SmCo_5 і встановлено, що даний метод спричиняє: 1) здрібнення мікроструктури магнітів до 70-170 нм; 2) підвищення коерцитивної сили до 49,7 кЕ.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, вказано на зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, визначено мету, об'єкт та предмет дослідження, сформульовано наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, особистий внесок та наведено апробацію результатів дисертації та публікації.

У першому розділі наведено приклади розвитку постійних магнітів, еволюцію розвитку питомої магнітної енергії постійних магнітів, приклади використання постійних магнітів, способи отримання постійних магнітів. Обґрунтовано можливі шляхи поліпшення магнітних властивостей магнітів на основі рідкісноземельних та перехідних металів (РЗМ-ПМ), наведено приклади отримання анізотропних порошків, які є основними складовими елементами виготовлення постійного магніту. Розкрито феномен процесу хімічної реакції ГДДР та його застосування для формування наноструктури в матеріалі. Показано відомі на сьогодні альтернативні методи створення анізотропної наноструктури в постійних магнітах.

В другому розділі описано основні аспекти виготовлення литих сплавів в електродуговій печі та індукційній печі, обробку литих сплавів у водні під високим тиском, для водневого окрихчення литих сплавів, помел литих сплавів у водні та олеїновій кислоті, проведення якісної і кількісної оцінки анізотропності порошків, їхніх пресовок і спечених пресовок. Розкрито основні моменти пресування порошків в магнітному полі в ізостатичній пресформі. Описано методику проведення експерименту спікання порошків методом солід-ГДДР. Описано методику проведення рентгенофазових досліджень.

В третьому розділі висвітлено основні закономірності впливу легування цирконієм на мікроструктуру литого сплаву $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, обробленого методом ГДДР. Описано залежність між параметрами помелу порошків, тиском та температурою обробки та мікроструктурою сплаву після ГДДР. Вибрано найкращі параметри обробки у водні магнітних матеріалів на основі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

В четвертому розділі встановлено основні закономірності між помелом сплавів $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$ та анізотропними властивостями їхніх порошків. Показано основні закономірності між розміром частинок порошка $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$ та величиною

тиску диспропорціонування. Встановлено залежність між температурою рекомбінування, мікроструктурою та магнітними властивостями для спечених магнітів SmCo_5 .

У висновках сформульовано основні результати дисертаційної роботи.

Наукова новизна та практична значимість отриманих у роботі результатів.

Наукове значення дисертації полягає у виявленні раніше невідомих методів досягнення високої коерцитивної сили у спечених магнітах шляхом ГДДР, застосування додаткового чинника для здрібнення мікроструктури після ГДДР-легувння Zr, V, Ti та пониження температури спікання на 200°C . У дисертації вирішено ряд важливих завдань, наукових та практичних результатів.

Ступінь обґрунтованості, достовірності наукових положень та висновків сформульованих у дисертації.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень та висновків дисертаційної роботи І.В. Боруха підтверджується коректністю використання стандартизованих методів досліджень і сучасного сертифікованого обладнання, планування експерименту, його відтворюваністю, узгодженістю отриманих результатів з відомими літературними даними та існуючими уявленнями про процес ГДДР в сплавах з гідридотвірними металами, механохімічне оброблення сплавів у водні, пресування порошків в магнітному полі та їх спікання, вимірювання магнітних властивостей досліджуваних зразків на сучасному обладнанні (PPMS-9). У висновках, наведених у дисертації, відображено всі аспекти проведеної роботи і підкреслено можливість застосування на практиці.

Результати дисертаційної роботи доповідалися дисертантом та обговорювалися провідними фахівцями на наукових конференціях: International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Буковель, 2013; м. Львів, 2015 і 2019; м. Чернівці, 2017; м. Київ, 2018), Відкритій науково-технічній конференції молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України (м. Львів, 2013), International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (м. Львів, 2016 і 2019).

Оцінка оформлення дисертації.

Дисертація написана державною мовою, з використанням усталених наукових і технічних термінів. В тексті дисертації є ряд технічних недоробок, зустрічаються граматичні помилки, але в цілому це не впливає на ступінь розуміння викладеного матеріалу. Результати дисертаційної роботи викладені в логічній послідовності, їх пояснення науково обґрунтовано, розділи взаємопов'язані та цілком розкривають поставлену мету. Тема і зміст дисертації відповідають паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Зауваження до дисертаційної роботи:

1. На сьогоднішній день науці відомо, що магнетизм речовини є обумовлений поляризацією руху електрона навколо ядра атома, спонтанного виникнення ділянок в яких магнітні моменти атомів є паралельними, тобто виникнення доменів. В роботі недостатньо висвітлюється сама природа магнітної взаємодії в речовині.

2 Відомо, що процес спікання порошків полягає в зменшенні площі поверхні окремих частинок порошка. В дисертації не наведені існуючі теорії спікання частинок порошків, за допомогою яких можна було би пояснити та прогнозувати процес спікання досліджуваних речовин.

3. В літературному огляді не приведено даних по застосуванню ГДДР до інших матеріалів, зокрема, воденьоакумуючих чи електродних матеріалів (в т.ч. отриманих в Інституті проблем матеріалознавства НАН України), а також недостатньо повно проаналізовано публікації по застосуванню ГДДР при виготовленні магнітних матеріалів, що не дозволяє оцінити ступінь новизни деяких положень виконаної дисертаційної роботи. Наприклад, це стосується наявності залишків основної фази на етапі проведення ГД для синтезу магнітоанізотропного наноструктурованого сплаву.

4. В роботі недостатньо аналізуються причини покращення коерцитивної сили, та взаємозалежність цього параметру з залишковою намагніченістю та магнітною енергією, що може мати важливе значення для подальшої оптимізації умов приготування ефективних магнітних матеріалів.

Зроблені вище зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Заключна оцінка дисертаційної роботи.

Дисертація І.В.Боруха «Вплив водневої обробки на структуру та магнітні властивості матеріалів на основі інтерметалідів $Nd_2Fe_{14}B$ та $SmCo_5$ » є завершеною науковою роботою, в якій отримано нові результати, важливі в науковому і практичному плані, які в подальшому можуть бути використані при виготовленні сталих магнітів із застосуванням водневих технологій. Основні результати дисертації повністю висвітлено в авторефераті. За актуальністю, новизною, достовірністю та обґрунтованістю отриманих результатів дисертаційна робота І.В. Боруха повністю відповідає вимогам Положення «Про порядок присудження наукових ступенів» ДАК України щодо кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України
кандидат технічних наук,
провідний науковий співробітник

Підпис засвідчую
учений секретар ІПМ НАН України,
кандидат фіз.-мат.наук



О. Г. ЄРШОВА

В.В. Картузов