

ВІДГУК
офіційного опонента **КОВАЛЯ Юрія Миколайовича**
на дисертаційну роботу
БОРУХА Ігоря Володимировича
«Вплив водневої обробки на структуру та магнітні
властивості матеріалів на основі інтерметалідів $Nd_2Fe_{14}B$ та $SmCo_5$ »,
представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

Актуальність теми дисертації.

На сьогоднішній день інтерметаліди на основі рідкісноземельних і перехідних металів (РЗМ-ПМ) – $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} , Sm_2Fe_{17} та $Nd_2Fe_{14}B$ – є основою для виготовляння сталіх магнітів з найвищими магнітними властивостями. В багатьох приладах спеціальної техніки, температура експлуатації яких досягає кількох сотень градусів за Цельсієм, а саме в авіа-, та космічній техніці застосовують магніти системи самарій-кобальт, які є на даний час незамінними високотемпературними феромагнітними матеріалами. Комп'ютерна периферія, електроакустичні пристрої, медичне обладнання, електродвигуни, електричні генератори вітрових електростанцій містять сталі магніти типу Nd-Fe-B. В електродвигунах та електрогенераторах магніти розігриваються до 200 °C. Для роботи за таких умов вони повинні мати високу коерцитивну силу. Тому їх легують високовартісними диспрозієм і тербієм. Альтернативою легуваннями металами є наноструктурування. Для створення наноструктурованих сталіх магнітів застосовують різні способи: високоенергетичний кульовий помел, спінінгування, хімічний синтез нанопорошків тощо. Одним з перспективних методів наноструктурування є водневе оброблювання шляхом ГДДР (гідрування–диспропорціонування–десорбування–рекомбінування).

Дисертаційна робота І.В. Боруха присвячена встановленню закономірностей формування наноструктури, магнітної анізотропії та розроблюванню нового способу спікання магнітів з низькою пористістю з допомогою оброблювання у водній шляхом ГДДР, чим забезпечується досягнення високої коерцитивної сили та зниження температури спікання, що є на сьогодні актуальною та своєчасною задачею, яка має наукове, теоретичне і практичне значення.

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 дисерант був виконавцем і відповідальним виконавцем, а саме: проект № 35 «Розробка водневих технологій здрібнювання мікроструктури феромагнітних сплавів на основі $R_2Fe_{14}B$ для підвищення властивостей сталіх 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 воденьакумулюючих, електродних і магнітних матеріалів на основі легких металів та сплавів РЗМ з покращеними робочими характеристиками” (номер державної реєстрації 0118U000458; 2018-2020 рр.).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків, рекомендацій, сформульованих в дисертації, їх достовірність і новизна.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень та висновків дисертаційної роботи І.В. Боруха підтверджується коректністю використання стандартизованих методів досліджень і сучасного сертифікованого обладнання, плануванням 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, повністю відображені всі аспекти проведеної роботи і відбито її значущість для науки та практики.

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).

Структура та зміст дисертації.

Дисертація складається з анотації українською та англійськими мовами, списку публікацій здобувача, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаної літератури. Робота викладена на 185 сторінках комп’ютерного набору та включає 27 таблиць та 125 рисунків. Список використаної літератури нараховує 158 найменувань.

У **вступі** відображені загальний стан наукових та технологічних аспектів матеріалознавства феромагнітних матеріалів на основі РЗМ-ПМ, обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, відображені наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** дисертації описано розвиток, шляхи покращення та застосування постійних магнітів. Наведено методи виготовлення анізотропних частинок та нанокомпозитних магнітів РЗМ-ПМ. Описано метод воднево-вакуумної обробки сплавів шляхом ГДДР та механізм виникнення магнітної анізотропії під час ГДДР. Показано ряд нових методів виготовлення магнітоанізотропноїnanoструктур в магнітотвердих та нанокомпозитних матеріалах.

У другому розділі описано методики: виготовлення литих сплавів в електродуговій печі; механохімічного розмелювання сплавів у водні; пресування порошків у магнітному полі; визначення текстури порошків, пресовок та спечених матеріалів за рентгенівськими дифрактограмами; проведення воднево-вакуумної обробки шляхом ГДДР; рентгенівського фазового аналізу та розшифровування рентгенівських дифрактограм і визначення вмісту фаз; сканівної електронної мікроскопії та енергодисперсійного рентгенівського аналізування.

Третій розділ присвячений способу виготовлення спечених наноструктурованих магнітів на основі сполуки $Nd_2Fe_{14}B$. Показано як впливає легування цирконієм на мікроструктуру та фазовий склад литих сплавів на основі сполуки $Nd_2Fe_{14}B$. Описано вплив легування цирконієм на мікроструктуру спечених методом ГДДР пресовок з порошків сплавів на основі $Nd_2Fe_{14}B$. Розкрито ряд інших закономірностей: вплив умов розмелювання на властивості порошків, взаємодію з воднем розмеленого сплаву, вплив тиску пресування та температури рекомбінування на властивості спечених матеріалів, зокрема, дисперсність їх мікроструктури та пористість.

У четвертому розділі досліджено умови ГДДР у порошках та їх спікання шляхом ГДДР сплавів $Sm(Co, T)_5$, $T=Zr$, Ti , V . Описано умови проведення та результати експериментів на окремих етапах виготовлення спечених наноструктурованих магнітів на основі сполуки $SmCo_5$. Встановлено залежність властивостей порошків сплавів $SmCo_{4,8}Zr_{0,2}$ від умов помелу; залежність між умовами розмелювання і параметрами ГДДР. Показано можливість застосування ГДДР для спікання порошків зі сплавів на основі $SmCo_5$ за понижених температур. Спечені матеріали мають нанорозмірну мікроструктуру та низьку пористість: нижче 1%. Встановлено позитивний вплив обробки шляхом ГДДР на властивості спечених магнітів $SmCo_5$ – магніти наноструктуровані з високою коерцитивною силою.

У висновках, що сформульовані в дисертаційній роботі, показано можливість підвищення коерцитивної сили спечених магнітів, можливість здешевлення процесу виготовлення сталіх магнітів, завдяки пониженню температури спікання, повністю відображену всі аспекти проведеної роботи і обґрунтовано її значущість.

Наукова новизна отриманих у роботі результатів, сформульованих положень та висновків.

В роботі визначено умови обробки у водні та вакуумі шляхом ГДДР, за яких формуються магнітоанізотропні матеріали на основі $Nd_2Fe_{14}B$ та $SmCo_5$ з одночасним спіканням порошків за понижених температур та формуванням в матеріалах магнітоанізотропної наноструктури. Вперше спечено методом ГДДР за температури до $950^{\circ}C$ порошки сплавів $Nd_{11,7}Fe_{81,1}Zr_{1,2}B_6$ ($Nd_{16}Fe_{73,9}Zr_{2,1}B_8$) і показано, що отримати спечені наноструктуровані і з низькою пористістю матеріали можна, забезпечивши наступні умови: 1) тиск пресування порошків повинен бути $2-6 \text{ t/cm}^2$; 2) диспропорціонування реалізувати за тиску водню $0,05 \text{ MPa}$ і температури $700^{\circ}C$; 3) рекомбінування проводити за температури до $850^{\circ}C$. Вперше встановлено залежність необхідного тиску водню для диспропорціонування сплаву $SmCo_{4,8}Zr_{0,2}$ від умов помелу: тиск знижується зі

зменшенням розміру частинок порошку, який залежить від частоти помелу. Розмелений сплав $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$ потрібно обробляти методом ГДДР за тиску водню 0,1-0,5 МПа і за температури 650 та 950 °C 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°C; 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.

Практичне значення одержаних результатів.

Запропоновано вирішення науково-технічної задачі, яка полягає в отриманні спечених наноструктурованих анізотропних магнітів на основі сполук $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та SmCo_5 . Вперше розроблено метод спікання порошків цих матеріалів у водні шляхом ГДДР за температур нижчих на 100-200 °C, порівняно з традиційною технологією спікання у вакуумі. Вперше застосували метод ГДДР для термообробки постійних магнітів зі сплаву SmCo_5 для їх наноструктурування і підвищення коерцитивної сили.

Повнота викладу матеріалів дисертації в опублікованих працях.

Основний зміст дисертації Боруха Ігоря Володимировича відображену у 16 друкованих наукових працях, зокрема в 5 статтях (4 – у вітчизняних наукових фахових виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази Scopus, та 1 – у виданні, що входить до наукових періодичних видань інших держав); 9 тез та матеріалів міжнародних та всеукраїнських наукових конференцій; 2 патенти України. Опубліковані роботи повністю відображають зміст дисертації.

Автореферат за змістом відповідає дисертаційній роботі та відображає її основні положення і висновки.

Мова та стиль дисертації.

Дисертація написана державною мовою, достатньо грамотно (кількість технічних описок та помилок є відносно невисокою), з використанням усталених наукових і технічних термінів. 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 автореферату і дисертаційної роботи:

1. Цирконій належить до групи елементів, які послаблюють магнітні властивості. За принципом Паулі на одному енергетичному рівні можуть бути не більше двох електронів, але з протилежними спінами. Якщо в системі є на одному енергетичному рівні один електрон – система є магнітна, а якщо два – тоді вона немагнітна. Відомо, що в цирконію енергетичні рівні є заповнені і містять по 2 електрони. З дисертації не зрозуміло, чому використовували легування цирконієм, який очевидно послаблював магнітні характеристики сплавів.

2. В дисертації не представлено грунтовного аналізу значень

коерцитивної сили споріднених матеріалів, а також не зроблено порівняння експериментально одержаних значень коерцитивної сили з теоретично розрахованими (виходячи з перших принципів, згідно з положеннями квантової механіки).

3. В дисертації не приводяться ні результати комп'ютерного моделювання, ані експериментально одержані залежності коерцитивної сили від розміру зерен для сплавів на основі $Nd_2Fe_{14}B$ та $SmCo_5$. Використання таких даних могло би дозволити прогнозувати зміну умов водневої обробки для одержання матеріалів з максимальними значеннями цієї характеристики.

4. Відомо, що сплави на основі $Nd_2Fe_{14}B$ швидко окислюються на повітрі, що може призводити до втрати магнітних властивостей. В дисертаційній роботі не обговорюються способи захисту даних сплавів від окислення (корозії) на повітрі.

Висновок про відповідність дисертації вимогам ДАК

Дисертація І.В. Боруха є завершеною науковою працею, в якій представлено нові, важливі в науковому і практичному плані результати, спрямовані на вирішення актуального науково-практичного завдання – розроблення способу отримання наноструктурованих магнітоанізотропних порошків феромагнітних матеріалів на основі інтерметалідів $Nd_2Fe_{14}B$ та $SmCo_5$ та способу їх спікання за понижених температур у водні. За актуальністю та новизною отриманих результатів, їх достовірністю, обґрунтованістю та практичною значимістю робота І.В. Боруха «Вплив водневої обробки на структуру та магнітні властивості матеріалів на основі інтерметалідів $Nd_2Fe_{14}B$ та $SmCo_5$ » 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.

ОФІЦІЙНИЙ ОПОНЕНТ:

доктор технічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова
НАН України, завідувач відділу
фізики фазових перетворень

Ю. М. Коваль

Підпис Ю.М. Ковала засвідчує:
учений-секретар ІМФ ім. Г.В. Курдюмова
НАН України кандидат фізико-математичних наук



М. І. Савчук