

66-72-35/1
01.12.2022р.

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **Тростянчина Андрія Миколайовича**
на тему «**Концепція застосування водневої обробки для удосконалення структурно-фазового стану та властивостей функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів**», яка подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю
05.02.01 – матеріалознавство

Актуальність теми дисертації

Обробка функціональних матеріалів в середовищі водню дозволяє цілеспрямовано змінювати їх фазовий та структурний стан, а відповідно і експлуатаційні властивості. Особливо перспективною є воднева обробка сплавів на основі рідкісноземельних металів (РЗМ), вироби з яких, в основному, отримують методами порошкової металургії. Під час взаємодії з воднем дані матеріали гідридно окрихчуються, що дозволяє значно знизити енергозатрати на їх подрібнення. Крім того, водень ініціює низку фазових перетворень, які викликають зміну фазово-структурного стану матеріалу, спряють його гомогенізації та здрибненню майже до нанорівня. Тому важливим питанням є розроблення способів формування нанорозмірної структури в РЗМ-вмісних феромагнітних матеріалах на основі систем Nd-Fe-B та Sm-Co, що дозволить практично вдвічі підвищити їх магнітні властивості. Крім того можна очікувати підвищення воденьсорбційних властивостей воденьакумулюючих матеріалів, зокрема на основі сполуки LaNi₅. Таким чином, встановлення закономірностей впливу технологічних режимів водневої обробки (тиск водню, умови, температура та тривалість взаємодії) для покращення експлуатаційних властивостей функціональних матеріалів на основі РЗМ є актуальним завданням дисертаційної роботи. З огляду на дефіцитність та високу вартість даних матеріалів, значну трудомісткість, довготривалість та ресурсозатратність експериментальних досліджень, вважаю також важливим розробку алгоритмів комп'ютерного прогнозування їх експлуатаційних властивостей з можливістю врахування значної кількості змінних факторів.

Загальна характеристика роботи

Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, додатків та списку використаних джерел із 255 найменувань. Робота має обсяг 404 сторінок, містить 80 рисунків та 69 таблиць.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, вказано її зв'язок із науковими програмами, сформульовано мету та завдання дослідження, подано наукову новизну, практичну цінність, наведено відомості про апробацію, впровадження та публікацію основних результатів дисертаційних досліджень.

У **першому розділі** проаналізовано сучасний стан застосування водню, як технологічного середовища, для обробки різних класів функціональних матеріалів. Наведено класифікацію методів водневої обробки, проаналізовано їх вплив на фазово-структурний стан та експлуатаційні властивості матеріалів. Показано перспективність застосування методів обчислювального інтелекту для вирішення прикладних задач матеріалознавства, оцінено доцільність застосування водневої обробки для покращення властивостей сплавів на основі РЗМ. На основі узагальнення літературних даних аргументовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та задачі досліджень.

У **другому розділі** охарактеризовані матеріали та методики досліджень, зокрема–методологія синтезу досліджуваних матеріалів, режими їх обробки в середовищі водню шляхом гідрування, диспропорціонування, рекомбінування, десорбування (ГДДР), ультразвукової обробки та механо-хімічного помелу в планетарному млині, умови отримання дослідних зразків постійних магнітів. Встановлення фазового складу, кристалографічних характеристик та текстури здійснювали методом рентгенівським фазовим аналізом. Досліджування мікроструктури виконували методом сканувальної електронної мікроскопії. Морфологію отриманих порошкових матеріалів додатково вивчали методами оптичної металографії, а також проводили їх гранулометричний аналіз. Магнітні властивості вимірювали на вібраційному магнітометрі та на гістерезіографі. Для комп'ютерного прогнозування магнітних властивостей методами машинного навчання розроблено алгоритм моделювання, створено вихідну базу даних на основі експериментальних даних стосовно їх залежності від хімічного та фазового складів, середнього розміру структурних складових, текстури, параметрів мікроструктури.

У **третьому розділі** представлено результати встановлення закономірностей впливу режимів водневої обробки на зміну фазового складу гідридних матеріалів систем $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ ($x = 0,2; 0,6; 1,0; 1,5$ та $2,0$), $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0; 1; 1,5$) та $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}\text{-H}_2$ ($x = 0,1$ та $0,2$). Експериментально підтверджено гомогенізаційний ефект водневої обробки. Встановлено умови обробки даних матеріалів, які забезпечують формування кристалографічної текстури. В такий спосіб автор підтвердив існуюче припущення про механізм текстурування в РЗМ-вмісних матеріалах, згідно з яким основною умовою цього є наявність залишків вихідної фази серед продуктів диспропорціонування. Отримані результати покладені за основу планування та реалізації подальших досліджень феромагнітних матеріалів на основі РЗМ, адже формування текстури має вирішальне значення для підвищення магнітних властивостей.

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячений вивченню умов формування дрібнозеренної анізотропної структури у феромагнітних матеріа-

лах системи Sm-Co. Представлено результати системного вивчення закономірностей взаємодії з воднем промислового сплаву КС37 (на основі сполуки SmCo_5) під час обробки методами *звичайного* і *солід* ГДДР, помелу у водні та їх поєднання. Показано можливість диспропорціонування високостабільної фази SmCo_5 за низьких тисків водню (до 0,5 МПа), встановлено якісну та кількісну залежність фазового складу досліджуваного сплаву від параметрів водневої обробки. Показано, що найвищі магнітні властивості досягаються у випадку комбінованої обробки, яка поєднує високоенергетичний помел в планетарному млині з подальшою обробкою *солід* ГДДР. Це забезпечує суттєве здрібнення мікроструктури та формування магнітної анізотропії. Встановлено комплексний вплив параметрів комбінованої обробки на магнітні властивості. Зокрема виявлено, що під час помелу тиск водню впливає на фазовий склад порошків, а тривалість помелу відіграє суттєву роль у формуванні текстури. Застосування тиску водню 0,4-0,5 МПа під час *солід* ГД з нагрівом до 640 °С та витримкою впродовж 2-5 год дозволяє сформувати у порошках найвищий ступінь текстури. Це автор пояснює наявністю залишків основної фази SmCo_5 серед продуктів диспропорціонування. Таким чином, змінюючи температуру рукомбінування можна регулювати кількісне співвідношення між фазовими складовими. При цьому максимальний вміст основної фази (85 об.%) зафіксовано після рекомбінування за 950 °С, що дозволило підвищити коерцитивну силу сплаву КС37 в результаті комбінованої водневої обробки від 16 до 41 кЕ. Для феромагнітних матеріалів на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ в результаті часткового заміщення кобальту залізом та зміні фазового складу і мікроструктури сплавів $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$ ($x = 2, 4, 6$ та 8) підтверджено можливість формування нанорозмірної структури в результаті ГДДР.

У **п'ятому розділі** висвітлено закономірності взаємодії з воднем феромагнітних сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, які додатково легувались Zr та Fe. Встановлено параметри комбінованої водневої обробки, які дозволяють отримати зразки спечених магнітів з ультрадисперсною структурою (100-320 нм) за температур 840-950 °С. Автором виявлено високу здатність порошків даних сплавів до агломерції під час помелу, що вимагає застосування поверхневоактивної речовини. Крім того, після помелу феромагнітна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ диспропорціонує навіть за тиску водню 0,01 МПа, а висока реакційна здатність порошків призводить до їх окиснювання, що унеможлиблює отримання постійних магнітів. Для запобігання вищесказаних недоліків в роботі було запропоновано комплексний підхід. Для формування двофазного стану і сповільнення реакції диспропорціонування – додатково здійснювати комплексне легування сплавів цирконієм та залізом. А для запобігання окисненню порошків застосовувати такий режим ГДДР: нагрів порошків, отриманих помелом в олеїновій кислоті, до

температури 600 °С за тиску водню 0,25 МПа з наступним його зниженням до 0,05...0,07 МПа та продовженням нагріву до 760 °С. За даних умов відбувається часткове диспропорціонування феромагнітної фази, а синтезований матеріал не окиснюється та орієнтується в магнітному полі з високим ступенем текстури.

У шостому розділі наведено описи розроблених на основі отриманих результатів способів формування анізотропної дрібнозеренної мікроструктури сплавів на систем Sm-Co та Nd-Fe-B, які захищені відповідними патентами України на винахід: метод воднево-вакуумної термічної обробки за низьких тисків водню; комбіновані способи обробки, які поєднують помел у водні та подальшу термічну обробку мелених сплавів у вакуумі, або методом солід ГДДР; а також спосіб спікання порошків феромагнітних сплавів за відносно низьких температур.

У сьомому розділі представлено результати використання методів машинного навчання для прогнозування магнітних властивостей сплавів на основі РЗМ. Для реалізації такого підходу на основі експериментальних даних створено алгоритм та вихідну базу даних у вигляді робочих файлів. Вона містить 419 спостережень, кожне з яких описується 31 незалежною змінною. Встановлено, що прості методи машинного навчання не забезпечили достатньої точності прогнозу магнітних властивостей. Це пов'язано зі специфічністю незалежних атрибутів, які характеризуються складними, нелінійними, неочевидними та недослідженими взаємозв'язками. Проте, застосування ансамблевих методів машинного навчання дозволило побудувати коректну модель, що дає можливість з високою точністю розв'язувати матеріалознавчі задачі прогнозування магнітних властивостей. При цьому найвищу точність прогнозу забезпечують моделі на основі алгоритму Випадкового Лісу (Random Forest).

Висновки повністю відображають основні результати дисертаційної роботи.

Додатки містять табличне представлення сформованої бази даних залежності магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co від хімічного і фазового складу, стану матеріалу, наявності кристалографічної текстури та особливостей мікроструктури; проміжні результати ганулометричного аналізу порошків сплавів системи Nd-Fe-B; патенти України на винахід; акти впровадження результатів дисертаційного дослідження; список опублікованих наукових праць.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації, їх достовірність

Обґрунтованість та достовірність наукових положень, висновків та реко-

мендацій дисертаційної роботи Тростянчина А.М. підтверджується ґрунтовним аналізом сучасних літературних джерел, чітким формулюванням мети, основних завдань досліджень та шляхів їх реалізації. Достовірність наукових положень дисертації підтверджується значним обсягом експериментальних досліджень, отриманих з використанням сучасного науково-дослідного обладнання. Інтерпретація результатів досліджень узгоджуються з фундаментальними положеннями матеріалознавства, зокрема, теорії водневої обробки матеріалів, теоретичними розробками в галузі гідридного матеріалознавства, даними інших дослідників. Отримані результати апробовані на авторитетних міжнародних, вітчизняних та закордонних конференціях.

Наукова новизна отриманих у роботі результатів

Основним науковим здобутком роботи можна вважати розроблення концептуальних засад водневої обробки функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних і перехідних металів, які ґрунтуються на застосуванні методів машинного навчання для вибору технологічних параметрів обробки та цілеспрямованої зміни мікроструктури і фазового складу, що забезпечує отримання заданих експлуатаційних властивостей. Дисертантом отримано важливі дані стосовно природи фазових перетворень в РЗМ-вмісних функціональних матеріалах, механізму диспропорціонування та формування кристалографічної текстури під час водневої обробки. Вперше показано можливість повного диспропорціонування високостабільної фази SmCo_5 за низьких тисків водню. Вперше встановлено, що комплексне легування сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ залізом та цирконієм дозволяє забезпечити присутність залишків феромагнітної фази серед продуктів диспропорціонування та одержати після рекомбінування дрібнодисперсну мікроструктуру. Встановлено, що тиск водню під час помелу промислового феромагнітного сплаву КС37 має вирішальний вплив на фазовий склад одержуваних порошків, а тривалість помелу відіграє ключову роль у формуванні кристалографічної текстури. Застосування ансамблевих методів обчислювального інтелекту на основі слабких регресорів дозволило суттєво підвищити точність прогнозування магнітних властивостей постійних магнітів на основі РЗМ.

Практичне значення отриманих результатів

Розроблено модель комп'ютерного прогнозування магнітних властивостей РЗМ-вмісних постійних магнітів з використанням методів обчислювального інтелекту. Створено вихідну базу даних залежності коерцитивної сили, залишкової намагніченості та максимального енергетичного добутку феромагнітних сплавів системи Sm-Co від хімічного та фазового складів сплавів, мікрострук-

тури та наявності текстури. Це дозволяє розвинути застосування методів машинного навчання для вирішення прикладних задач матеріалознавства. Запропоновано три способи отримання анізотропних порошків феромагнітних сплавів систем Sm-Co та Nd-Fe-B (воднево-вакуумною термічною обробкою, помелом у водні та гідруванням, диспропорціонуванням, десорбуванням, рекомбінуванням під низьким тиском водню), а також спосіб спікання порошків феромагнітних сплавів системи Nd-Fe-B шляхом водневої обробки методом ГДДР. Реалізація даних способів дозволяє отримувати порошки з контрольованими фазовим складом, розміром структурних складових та певною степінню текстуровання. Отримані результати заплановано до використання при розробленні технологічного процесу отримання порошкових матеріалів для нанесення товстоплівкових функціональних покриттів та при розробленні комплексного підходу створення багатофункціональних оксидних керамічних матеріалів та покриттів з використанням методів комп'ютерного моделювання. Крім того, отримані результати досліджень впроваджено в навчальний процес Національного університету «Львівська політехніка» при підготовці бакалаврів та магістрів за напрямками 132 «Матеріалознавство», 136 «Металургія» та 122 «Комп'ютерні науки».

Повнота викладення та апробації основних результатів дисертаційної роботи у наукових публікаціях

Основні результати та висновки дисертаційної роботи в повному обсязі висвітлені в 40 наукових працях, з них: 17 статей у наукових фахових виданнях України та інших держав, які індексовані міжнародними наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science; 5 патентів України на винахід; 18 матеріалів і тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Реферат дисертації повністю відповідає основним положенням дисертації. Матеріал в роботі викладено логічно та послідовно, розділи взаємопов'язані та повністю розкривають поставлену в роботі мету.

Використання у докторській дисертації результатів, які виносилися на захист в кандидатській дисертації

Наукові положення і результати, які були захищені в кандидатській дисертації не використано в докторській дисертації здобувача.

Оцінка мови та стилю дисертації. Відповідність дисертації спеціальності 05.02.01 - матеріалознавство

Дисертаційна робота викладена професійно, кваліфіковано та грамотно. Матеріали логічно систематизовані та графічно оформленні. За змістом дисер-

тація відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Зауваження до дисертаційної роботи

1. Оскільки методи машинного навчання використовуються для здійснення прогностичного моделювання для встановлення взаємозв'язку між хімічним складом, параметрами мікроструктури та технологією оброблення сплавів, вважаю що у другому розділі дисертації слід було приділити більше уваги опису особливостей використаного алгоритму.

2. У 5-тому розділі роботи автор свідчить, що «...**запропоновано** застосування олеїнової кислоти в якості поверхнево активної речовини під час помелу порошку». Це дозволяє запобігти агломерації частинок порошку та забезпечити їх текстурування в магнітному полі». Але про використання таких підходів було відомо раніше.

3. В роботі представлено значний обсяг результатів рентгенівського фазового аналізу шляхом уточнення дифрактограм методом Рітвельда. Для можливості оцінювання точності уточнення кристалографічних параметрів доцільно було б вказати значення факторів достовірності (R-факторів).

4. Розділ 4 дещо перенасичений експериментальними даними, що певною мірою ускладнює сприйняття та аналіз наведених результатів.

5. Оскільки запропонована концепція водневої обробки функціональних матеріалів на основі РЗМ ґрунтується на «... **регулятивному механізмі** цілеспрямованої зміни мікроструктури, фазового складу і технологічних параметрів...», автору слід було б конкретизувати, що саме мається на увазі під «регулятивним механізмом».

Однак слід підкреслити, що наведені зауваження не знижують цінності досягнутих результатів і наукового рівня дисертаційної роботи.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність в цілому

Вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, обсягом проведених експериментальних досліджень, їхньою науковою та практичною цінністю, дисертаційна робота Тростянчина Андрія Миколайовича «Концепція застосування водневої обробки для удосконалення структурно-фазового стану та властивостей функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів» є завершеною науковою роботою, не містить академічного плагіату та задовольняє вимоги, які ставляться до робіт на здобуття наукового ступеня док-

тора наук, п. 7 та 9 Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року № 1197. Таким чином вважаю, що **Тростянчин Андрій Миколайович** заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук,
член-кореспондент НАН України,
старший науковий співробітник,
завідувач відділу Інституту проблем
матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України,

М.Б. Штерн

Підпис чл. – кор. НАН України д.т.н., завідувача відділом відділу реологічних та фізико-хімічних основ технології порошкових матеріалів Інституту проблем матеріалознавства НАНУ М.Б.Штерна засвідчую

Вчений секретар
Інституту проблем матеріалознавства НАН України
К.ф. – м.н.



В.В. Картузов