



ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Яковенка Олексія Михайловича**

«Рентгенографічне дослідження структури розплавів Al-Ge-Fe(Ni)»,

поданої до спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03

хімічного факультету КНУ ім. Тараса Шевченка

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність теми

Дана дисертаційна робота, яка присвячена дослідженню структури розплавів і отриманих із них загартованих стрічок, – актуальна, поза всяким сумнівом. На сьогодні все ще немає повного розуміння природи фізико-хімічних процесів, що відбуваються у багатокомпонентних розплавах металів та при кристалізації як за рівноважних умов, так і при надшвидкому охолодженні. Важливим етапом усунення цієї білої плями є розгляд більш простих, дво- та трикомпонентних систем. Особливий інтерес становлять системи, що містять елементи 4 групи – зокрема кремній та германій – завдяки склонності до неповної металізації флюктуаційних зв'язків, які виявляються за допомогою дифракційних методів. Пошук аморфних матеріалів та композитів на їх основі з покращеними властивостями є важливим для сучасної техніки. З огляду на це, проведена у дисертаційній роботі Яковенка О. М. оцінка впливу хімічної природи та складу розплавів систем Al-Ge, Al-Ge-Fe і Al-Ge-Ni на структуру у рідкому, швидкозагартованому та кристалічному станах становить значний науковий та практичний інтерес і є актуальною для сучасного рівня розвитку матеріалознавства та теорії рідкого стану.

Актуальність теми дисертаційної роботи підтверджується ще й тим, що вона виконана за темами державного замовлення: № 11БФ037-03 “Фізико-хімія металомісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій вирішення екологічних проблем” (2011-2015 pp.), № держреєстрації 0111U006260; №16БФ037-03 “Нові функціональні наноматеріали і нанокомпозити на основі



гетерометалічних систем” (2016-2017 pp.), № держреєстрації 0116U002558. Дослідження проводилися в межах бюджетних тем кафедри фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка у співпраці з науковцями Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича та Інституту металофізики ім. Г.В.Курдюмова. В рамках дисертаційної роботи було використано набір методів дослідження: рентгенівська дифракція, трансмісійна електронна мікроскопія, диференціальна скануюча калориметрія і обернене моделювання методом Монте Карло.

Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна записка складається із анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел із 185 найменувань та додатків. Дисертація викладена на 145 сторінках і містить 72 рисунки та 15 таблиць. Зміст дисертації адекватно відображені в авторефераті.

Вступ достатньо добре висвітлює актуальність теми, зв’язок дисертаційної роботи з науковими темами, її мету і завдання, об’єкти, предмет та методи дослідження, наукову новизну отриманих результатів і їх практичну цінність, особистий внесок здобувача, апробацію отриманих результатів та інші питання.

У першому розділі наведено літературний огляд подвійних та потрійних систем Al-Ge, Al-Fe, Al-Ni, Ge-Fe, Ge-Ni, Al-Ge-Fe та Al-Ge-Ni. Увагу зосереджено переважно на діаграмах стану, структурі розплавів та їх схильності до аморфізації. Зроблено висновок про необхідність встановлення особливостей локального атомного впорядкування у розплавах Al-Ge-Fe(Ni) та їх вплив на склад кристалічних фаз.

У другому розділі охарактеризовано використані матеріали, методику проведення рентгенодифракційних досліджень, обернене моделювання методом Монте Карло, отримання швидкозагартованих стрічок та встановлення їх термічної стабільності.

Третій розділ присвячений структурі розплавів подвійної системи Al-Ge та потрійних систем Al-Ge-Fe(Ni). Для розплавів Al-Ge при температурі поблизу



лінії ліквідуса встановлено мікронеоднорідну структуру, компонентами якої є мікроугруповання із структурою рідкого германію та мікроугруповання з локальним впорядкуванням розплаву із 20 ат. % Ge. Підвищення температури призводить до зростання ступеня металізації зв'язків атомів германію та руйнування мікроугруповань із структурою рідкого германію з формуванням однорідного розчину у всьому концентраційному діапазоні при температурах ~1800 К. Для потрійних розплавів Al-Ge-Fe(Ni) розглянуто закономірності зміни характеру атомного впорядкування вздовж променевих та ізоконцентраційних перерізів, показано межі області існування мікроугруповань із структурою рідкого германію, обговорено вплив на структуру розплаву природи атомів перехідного металу. З використання результатів оберненого моделювання методом Монте Карло кількісно оцінено параметри найближчого оточення атомів у розплавах.

У четвертому розділі дисертації представлено результати аморфізації розплавів Al-Ge-Fe(Ni) методом спінінгування. Проведено порівняння фазового складу для вихідних зливків та швидкозагартованих матеріалів, встановлено етапи температурної еволюції метастабільних фаз. Встановлено схильність системи Al-Ge-Fe до аморфізації і знайдено три нових потрійних інтерметаліди. Виявлено метастабільний інтерметалід Al_6Ge_5 , кристалізований із розплавів системи Al-Ge-Ni при швидкому загартуванні.

Основний зміст дисертаційної роботи в повній мірі викладений в 19 публікаціях, з яких 7 статей у фахових періодичних виданнях та тези 12 доповідей на наукових конференціях високого рівня. Три статті дисертанта опубліковано у наукових журналах, віднесені до квартилю Q1, дві – до Q2 та одна – до Q4. Отже, результати дисертаційної роботи достатньо повно представлені в опублікованих статтях, вони пройшли достатню апробацію на наукових конференціях.

Наукова новизна отриманих в дисертаційній роботі результатів:

- вперше у всьому концентраційному діапазоні та широкому температурному інтервалі отримано експериментальні рентгенодифракційні дані для розплавів системи Al-Ge і в результаті їх інтерпретації запропоновано параметри моделі для розрахунку кривих структурного фактору цих розплавів і встановлено межі реалізації мікронеоднорідної структури внаслідок присутності мікроугруповань із структурою рідкого германію;
- вперше отримано експериментальні рентгенодифракційні дані для розплавів потрійних систем Al-Ge-Fe(Ni) у всьому концентраційному діапазоні при різних температурах і для розплавів системи Al-Ge-Fe встановлено концентраційну область присутності кластерів із структурою рідкого германію;
- встановлено структуру нових ідентифікованих фаз у системі Al-Ge-Fe і розраховано параметри елементарних комірок;
- у швидкозагартованих стрічках з розплавів $Al_{79}Ge_{15}Ni_6$ та $Al_{61}Ge_{29}Ni_{10}$ виявлена метастабільна фаза Al_6Ge_5 ;
- встановлено вплив інтенсивності міжатомних взаємодій у розплавах систем Al-Ge-Fe та Al-Ge-Ni на їх здатність до аморфізації.

Практичне значення роботи.

Встановлені закономірності щодо атомного впорядкування у розплавах можуть бути використані для створення нових матеріалів на основі швидкозагартованих сплавів та оптимізації режимів з'єднання деталей з алюмінієвих сплавів шляхом дифузійного зварювання. Встановлені закономірності фазоутворення при швидкому загартуванні розплавів Al-Ge-Fe(Ni) важливі для розробки нових матеріалів з прогнозованими властивостями і знайдуть застосування при розробці композитів. Отримані результати можуть знайти застосування у підрозділах Інституту проблем матеріалознавства ім. I. M. Францевича, Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова, Науково-технологічного інституту сталі і сплавів та Інституту електрозварювання ім. Е. О. Патона.



Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість наукових положень і висновків у дисертaciї.

Достовірність отриманих результатів визначається сукупністю використаних експериментальних методів та теоретичного моделювання, застосованих для встановлення локального атомного впорядкування розплавів і структури швидкозагартованих стрічок. Для використаних методів наведено оцінки похибки вимірювання. Отримані результати узгоджуються з існуючими положеннями в літературі щодо структури металічних розплавів та аморфних матеріалів. Вони апробовані на міжнародних наукових конференціях та опубліковані у високорейтингових наукових виданнях.

Дисертаційна робота викликала такі зауваження:

1. Не зрозуміло звідки взяті температури рентгенодифракційних досліджень розплавів системи Al-Ge-Fe 1773К і системи Al-Ge-Ni 1623 К.
2. Чому дисертант використав позначення мольної частки компонентів розплаву як $\chi(\text{Ge})$ і χ_{Ge} замість традиційного x_{Ge} ?
3. На Рис. 3.5 і 3.43 дисертації наведено температури розплавів у градусах Цельсія, тоді як у решті роботи використовуються градуси Кельвіна.
4. З тексту дисертації не зрозуміло яка різниця між вжитими термінами «мікроугрупування» та «кластери».
5. На жаль, в дисертаційній роботі не було проведено визначення властивостей швидкозагартованих стрічок, що суттєво зменшує можливості зробити висновки про їх можливе практичне застосування.
6. Незважаючи на гарний рівень оформлення дисертаційної записки, трапляються прикрі граматичні помилки, зокрема неправильне відмінювання іменників із закінченнями -а (-я) і -у (-ю) у родовому відмінку (іону, коефіцієнту, гоніометру, дифрактометру, вектору, компоненту, диску, індексу та ін.).

Загалом, текст дисертаційної роботи та автореферат свідчать про високий експериментальний та теоретичний науковий рівень дисертаційної роботи. Зазначені зауваження до роботи не мають принципового значення і не зменшують



з умової позитивної оцінки.

Заключна оцінка дисертаційної роботи.

Вважаю, що розглянута дисертаційна робота «Рентгенографічне дослідження структури розплавів Al-Ge-Fe(Ni)» є завершеним науковим дослідженням. За своєю актуальністю, обсягом отриманих експериментальних та модельних даних, науковою новизною, теоретичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю висновків робота повністю відповідає вимогам 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р”, № 943 від 20.11.2019, № 607 від 15.07.2020, а дисертант – **Яковенко Олексій Михайлович** – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент
завідувач відділу фізичної хімії неорганічних
матеріалів Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, д.х.н., с.н.с.

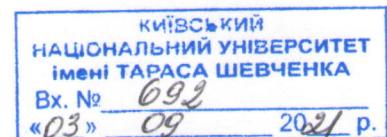
 А. А. Бондар

2 вересня 2021 р.



ЗАСВІДЧУЮ

 В. В. Картузов





ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Яковенка Олексія Михайловича «Рентгенографічне дослідження структури розплавів Al–Ge–Fe(Ni)», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю

02.00.04–«Фізична хімія»

Металічні матеріали здебільшого отримують з рідких сплавів, саме тому дослідження їх рідкого стану є важливими для подальшого прогнозування їх функціональних характеристик. Такі дослідження дозволяють встановити зв’язок між структурою та фізичними властивостями розплавів. Важливою частиною таких досліджень є встановлення зв’язку між локальним атомним порядком в рідкому та твердому станах, яке проводиться як з використанням експериментальних методик, так і з використанням сучасних методів чисельного моделювання, аналізом та узагальненням отриманих результатів.

Слід зауважити, що проведені в роботі дослідження є досить складними в експериментальному відношенні і потребують високої професійної та різносторонньої підготовки в області високотемпературного рентгенодифракційного дослідження, рентгенофазового аналізу, електронної мікроскопії, моделювання та аналізу отриманих даних. Набір експериментальних та модельних методів, які були застосовані для дослідження в рамках дисертаційної роботи, є цілком достатнім для реалізації поставленої мети.

Актуальність теми дисертації

Отримані в роботі результати щодо впливу хімічної природи та вмісту компонентів на структуру рідких, швидкозагартованих та кристалічних матеріалів є важливими та актуальними для сучасного матеріалознавства та



фізичної хімії конденсованого стану. Підтвердженням актуальності дисертаційної роботи Яковенко О. М. є те, що дисертаційна робота виконувалася в рамках науково-дослідних тем, що фінансувалися за рахунок коштів держбюджету: №11БФ037-03 “Фізико-хімія металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій вирішення екологічних проблем” (№ держреєстрації 0111U006260, 2011-2015 pp.), №16БФ037-03 “Нові функціональні наноматеріали і нанокомпозити на основі гетерометалічних систем” (№ держреєстрації 0116U002558, 2016-2017 pp.).

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків та рекомендацій

Обґрунтування основних результатів та висновків дисертаційної роботи, проведено з необхідною повнотою на основі аналізу великого обсягу експериментального матеріалу, одержаного з використанням методу дифракції рентгенівських променів, рентгенофазового аналізу, трансмісійної мікроскопії та диференціальної скануючої калориметрії. Також в роботі проведено значний обсяг модельних розрахунків методом оберненого Монте-Карло.

Достовірність отриманих результатів підтверджується сукупністю експериментальних та теоретичних методів, використаних при досліджені та аналізі локальної атомної структури розплавів та сплавів; узгодженістю одержаних даних із існуючими в літературі, публікаціями отриманих результатів в високорейтингових наукових виданнях та їх апробацією на наукових конференціях різного рівня, логічністю, фізичною обґрунтованістю зроблених висновків та їх відповідністю існуючим теоретичним уявленням.



Наукова новизна досліджень та отриманих результатів

Наукова новизна отриманих в роботі результатів полягає у наступному:

В роботі Яковенко О. М. вперше: 1) отримано експериментальні рентгенодифракційні дані щодо структури розплавів Al–Ge у всьому концентраційному діапазоні та широкому температурному інтервалі та показано їх мікронеоднорідну будову, що характеризується присутністю кластерів із структурою рідкого германію; 2) проведено рентгенографічне дослідження та моделювання структури розплавів систем Al–Ge–Fe та Al–Ge–Ni у всьому концентраційному діапазоні при різних температурах, встановлено концентраційну область; 3) показано вплив інтенсивності міжатомних взаємодій у розплавах систем Al–Ge–Fe та Al–Ge–Ni на їх здатність до аморфізації.

Також в роботі: 1) знайдено три нові фази у системі Al–Ge–Fe та встановлено структурні параметри їх кристалічної будови; 2) у загартованому сплаві складу Al₇₉Ge₁₅Ni₆ ідентифіковано утворення нової метастабільної фази Al₆Ge₅, а у сплаві складу Al₆₁Ge₂₉Ni₁₀ – фази Al₆Ge₅ та метастабільної потрійної фази;

Значення результатів роботи для науки і практики

Результати роботи мають суттєве наукове та практичне значення. В науковому плані в роботі проведені фундаментальні дослідження структури розплавів, які дають уявлення про зв'язок між будовою металевих матеріалів на основі алюмінію в твердому та рідкому станах. Великий масив експериментальних та модельних даних стосовно структури розплавів трикомпонентних систем Al–Ge–Fe та Al–Ge–Ni, а також двокомпонентної системи Al–Ge є важливим довідниковим матеріалом для фахівців з матеріалознавства, фізичної хімії, фізики металів та інших науковців, що розробляють алюмінієві матеріали, а також працюють в області дифузійного



зварювання високотемпературних сплавів на основі алюмінію та перехідних металів.

Повнота опублікованих результатів дисертації

Результати та положення дисертаційної роботи в повній мірі викладені в 19 наукових публікаціях: 6 статтях у фахових виданнях, що включені до міжнародних наукометрических баз даних Scopus та Web of Science, однієї статті в українському науковому журналі та 12 тезах доповідей. Можна відмітити, що 3 статті опубліковані у фахових виданнях, віднесені до квартилю Q1, дві – до Q2 та одна – до Q4. Автореферат відповідає дисертації та відображає суть роботи у повній мірі.

Оцінка змісту роботи

Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку цитованих джерел із 185 найменувань та 2 додатків. Обсяг роботи складає 145 сторінок. В роботі наведено 72 рисунки та 15 таблиць.

У вступі автор визначив актуальність обраної теми, сформулював мету та задачі досліджень, обґрунтував наукову новизну та практичне значення результатів роботи.

Перший розділ автор присвятив літературним даним про властивості досліджених потрійних та граничних бінарних систем у твердому та рідкому стані, а також даним про схильність систем Al–Ge–Fe та Al–Ge–Ni до аморфізації при швидкому загартуванні. Особливу увагу приділено неповній металізації залишкових ковалентних зв'язків між атомами германію при плавленні, що відображається на властивостях розплавів.

У другому розділі дисертації автор описав методики високотемпературного рентгенівського експерименту та подальшої обробки

даних, методиці отримання з розплаву методом спінінгування швидкозагартованих стрічок та встановленню їх структури, а також методиці реконструювання 3d-моделей структури розплавів методом оберненого Монте Карло.

У третьому розділі автором представлено результати рентгенодифракційного дослідження та моделювання структури двокомпонентних Al–Ge та трикомпонентних розплавів систем Al–Ge–Fe, Al–Ge–Ni. З використанням мікронеоднорідної моделі показано, що при температурах на 50 К вище ліквідусу для розплавів Al–Ge з вмістом Ge вище 20 % (ат.) проявляється присутність мікроугруповань із структурою рідкого германію, яка призводить до напливу на кривих структурного фактору в області першого максимуму розплаву чистого германію та максимуму при $\approx 0,39$ нм на кривих функції парного розподілу атомів, а в області концентрацій 0 – 20 % (ат.) Ge встановлено існування однорідного розплаву. З використанням парціальних характеристик розплавів доведено досягнення повної металізації германію при температурах розплавів Al–Ge поблизу 1800 К. Аналогічний вплив мікроугруповань із структурою рідкого германію на характер атомного впорядкування встановлено для трикомпонентних розплавів систем Al–Ge–Fe, Al–Ge–Ni. Відмінності у розмірі областей з мікронеоднорідною структурою у трикомпонентних розплавах пояснено за рахунок енергетичної нееквівалентності міжатомних взаємодій в результаті різної акцепторної здатності атомів Fe та Ni та ефекту конкуренції.

Четвертий розділ присвячений встановленню фазового складу та термічної стабільності швидкозагартованих стрічок Al–Ge–Fe, Al–Ge–Ni. Для системи Al–Ge–Fe показано формування трьох нових трикомпонентних інтерметалідів. Обговорено причини реалізації дифузійних максимумів на дифракційній картині для аморфних фаз у системі Al–Ge–Ni. Встановлено схильність до формування метастабільного інтерметаліду Al_6Ge_5 з розплавів систем Al–Ge–Fe та Al–Ge–Ni при швидкому загартуванні.



По дисертаційній роботі можна висловити наступні зауваження:

1. На жаль, в огляді літератури (Розділ 1) не для всіх граничних двокомпонентних систем наведено таблиці зі структурними параметрами для інтерметалідів. Такі таблиці є лише для систем Fe–Ge та Ni–Ge. Також в огляді літератури наведено лише уривчасту інформацію для термодинамічних властивостей рідких сплавів.
2. В підписі до рис. 3.1 зазначено, що наведено криві структурних факторів розплавів системи Al–Ge поблизу лінії ліквідус. Слід зауважити, що температура ліквідус системи Al–Ge змінюється в досить широкому інтервалі 700–1217 К, тож вираз «поблизу температури ліквідус» є досить розпливчастим.
3. В підрозділі 3.1 дисертації зазначено, що крива концентраційної залежності парціального координаційного числа Z_{GeGe} «...виходить на насичення...» при вмісті германію 40 % (ат.), рис. 3.16. Але на рисунку спостерігається максимум цієї функції. На жаль, такому концентраційному ходу функції не наведено пояснення.
4. В тексті автореферату та дисертації неодноразово згадуються знайдені нові фази t'_1 , t'_2 та t'_3 в системі Al–Ge–Fe, але чітко не наведені умови отримання відповідних зразків. У 4 розділі згадуються «...виходні зливки...», в висновку 5 «...сплави, отримані при рівномірному охолодженні». Тим самим не наведено чітко теплову передісторію зразків, від якої залежить їх фазовий склад. Це утруднює розуміння отриманих результатів.
5. В розділі 4 екзотермічний пік при 838 К зіставлений з перитектичною реакцією $\text{Al}_3\text{Ni} + \text{Ge} = \text{L} + \text{Al}_3\text{Ni}_2$. На жаль, не наведено додаткових підтверджень, що саме ця реакція мала місце.
6. При оформленні роботи дисертант не завжди дотримувався єдиного стилю позначень, наприклад для позначення концентрації у мольних (атомних) частках використовувалися три різні символи.



Загальні висновки стосовно дисертації

Зроблені зауваження не знижують наукове та практичне значення роботи у цілому. Вважаю, що представлена дисертаційна робота Яковенка Олексія Михайловича «Рентгенографічне дослідження структури розплавів Al–Ge–Fe(Ni)» є завершеним науковим дослідженням. За актуальністю теми, обсягом отриманих експериментальних та модельних даних та рівнем їх інтерпретації, науковою новизною та практичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю висновків робота повністю відповідає вимогам 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р», № 943 від 20.11.2019, № 607 від 15.07.2020, а дисертант – **Яковенко Олексій Михайлович** – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент,

доцент, завідувач кафедри Технологія та

обладнання ливарного виробництва

Донбаської державної машинобудівної академії

кандидат хімічних наук, доцент

П. Г. Аgravал

Підпис доцента Аgravала П. Г. засвідчує.

Проректор з наукової роботи,

управління розвитком

міжнародних зв'язків

Донбаської державної машинобудівної академії

професор, доктор хімічних наук



М. А. Турчанін

КІЇВСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
Вх. № 693, крп.
03 » 09 2021 р.