

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

1 Актуальність обраної теми та відповідність спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство

Застосування водневих технологій стає все більш актуальним з огляду на перехід до альтернативних джерел енергії із відповідним зменшенням викидів парникових газів у атмосферу. Для функціонування таких технологій необхідні нові матеріали, щоб забезпечували виробництво водню, його транспортування, зберігання та використання в індустрії, транспорті та побуті. Перспективними в цьому плані є порошкові функціональні магнітні матеріали на основі сплавів рідкісноземельних (РЗМ) та перехідних металів, які виробляються із використанням водневої обробки, що дозволяє диспергувати структуру сплавів та поліпшувати їх фізико-механічні властивості. Розробка подібних матеріалів, а також параметрів їх водневої обробки традиційними підходами проведення експерименту потребує значних матеріальних та часових витрат, які можуть бути суттєво скорочені використанням сучасних комп'ютерних технологій, перш за все – на основі машинного інтелекту. Втім, це передбачає попереднє встановлення закономірностей зміни мікроструктури, фазового складу та властивостей різних типів РЗМ-вмісних матеріалів залежно від параметрів водневої обробки, а також створення вихідного набору (баз) даних для побудови адекватних математичних моделей. Наразі такі дані по відношенню до функціональних порошкових матеріалів на основі РЗМ ще не накопичено в достатньому обсязі, що потребує проведення відповідних досліджень. Оскільки дисертаційна робота Тростянчина А.М. присвячена розвитку теорії нових класів функціональних матеріалів та їх водневої обробки на основі новітніх підходів в організації наукових досліджень й прогнозування властивостей, її тема безперечно є актуальною з практичної та наукової точок зору.

За своїм спрямуванням дисертація Тростянчина А.М. відповідає спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

2 Ступінь обґрунтованості, повнота і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації забезпечено великою кількістю досліджень, виконаних з використанням традиційних та сучасних експериментальних методик та комп'ютерного моделювання. Достовірність і обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації підтверджується також їх успішним впровадженням у виробництво.

У *першому розділі* дисертації виконано аналітичні дослідження літературних джерел стосовно наявного стану уявлень стосовно впливу різних факторів та параметрів водневої обробки на фазово-структурний склад та властивості функціональних матеріалів різних класів. Також описано методи комп'ютерного моделювання та їхні можливості в плані зниження трудомісткості, тривалості та вартості експериментальних досліджень порошкових матеріалів. За результатами аналізу стану питання сформульовані наукова-прикладна проблема дисертаційного дослідження, мета та завдання роботи.

У *другому розділі* дисертаційної роботи описані досліджені функціональні матеріали та технології їх отримання та обробки. Також представлені використані методики досліджень, які включали світлову мікроскопію та розтову електронну мікроскопію, енергодисперсійний мікроаналіз; термічний, фазовий рентгеноструктурний, магнітометричний та гранулометричний методи аналізу, методи машинного навчання.

У *третьому розділі* дисертації представлено результати дослідження закономірностей зміни фазового складу гідридних матеріалів на основі LaNi_5 із заміщенням частини нікелю та лантану кобальтом/алюмінієм та неодимом відповідно. Встановлено механізм та температурні інтервали фазових перетворень в сплавах $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ ($x = 0,2; 0,6; 1,0; 1,5$ 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 $0,2$) на стадіях гідрування, диспропорціонування, десорбції та рекомбінації. Виявлено можливість часткової або повної афорфізації сплавів, легованих кобальтом в кількості 1,5-2,0 ат. %. Виявлено факт текстурування та гомогенізації сплавів, у яких частково лантан заміщений на неодим, а нікель – на алюміній. Встановлено, що за умови розпаду відповідних гідридів можливо реалізувати високотемпературну рекомбінацію основної фази сплавів. Показано, що алюміній знижує стабільність сполуки LaNi_5 до диспропорціонування в середовищі водню. Вперше встановлено, що часткове заміщення лантану на неодим сповільнює швидкість фазових перетворень, ініційованих воднем, із відповідною частковою зміною складу продуктів взаємодії.

У *четвертому розділі* дисертації наведено дані про закономірності впливу параметрів водневої обробки на фазовий склад, структуру та магнітні властивості феромагнітних сплавів системи Sm-Co. В розділі докладно вивчено особливості фазових перетворень в сплаві КС37, зокрема показано, що за температур до $250\text{ }^\circ\text{C}$ фазових перетворень зазнає домішкова фаза Sm_2Co_7 , а при $560\text{ }^\circ\text{C}$ основна фаза SmCo_5 диспропорціонує на гідрид самарію і кобальт; встановлено параметри процесу (тиск водню, температура та тривалість витримки), які забезпечують це перетворення. Наведено результати металографічних та електронно-мікроскопічних досліджень сплаву КС37, встановлені особливості його структури сплаву та міжфазовий розподіл хімічних елементів. Показано, що рекомбінування за температур від 700 до $850\text{ }^\circ\text{C}$ забезпечує суттєве здрібнення структурних складових сплаву. Встановлено можливість реалізації процесу ГДДР за низьких тисків водню, в результаті якої формується здрібнена мікроструктура. Наведені дані щодо зміни коерцитивної сили сплаву в залежності від температури рекомбінування. Вперше показано, що для досягнення найвищих

магнітних властивостей температура рекомбінування сплаву повинна перевищувати 800 °С, що дозволяє отримати максимальний вміст феромагнітної фази SmCo_5 . В розділі 4 також досліджено вплив параметрів помелу на фазово-структурний стан та текстурованість й властивості сплаву КС37. На основі отриманих результатів запропоновано комбінований спосіб водневої обробки, який поєднує високоенергетичний помел з подальшою обробкою методом *солід* ГДДР, що суттєво пришвидшує реакції диспропорціонування під час *солід* ГД меленого сплаву КС37.

П'ятий розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню закономірності взаємодії з воднем феромагнітних сплавів системи Nd-Fe-B ($\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$, $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{81,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$, тощо) та пошуку можливостей подрібнення їх структури. В розділі представлено результати детального вивчення особливостей структури сплавів в залежності від вмісту заліза та неодиму, а також в залежності від стану (вихідний або рекомбінований). Показано, що воднева обробка методом *солід* ГДДР призводить до утворення гетерогенної мікроструктури, що негативно впливає на магнітні властивості. Наголошено, що для забезпечення високих експлуатаційних характеристик необхідно підвищувати однорідність мікроструктури у всьому об'ємі матеріалу, особливо перед застосуванням *солід* ГДДР. Результати металографічних досліджень засвідчили, що обробка пресовок сплавів Nd-Fe-B методом *солід* ГДДР дозволяє одночасно сформувати дрібнозеренну анізотропну структуру та забезпечити спікання частинок порошку. Запропоновано застосування олеїнової кислоти в якості поверхнево активної речовини при помелі порошку, що дозволяє запобігти агломерації частинок порошку та забезпечити їх текстурування в магнітному полі; встановлено залежність здатності порошків до орієнтування в магнітному полі від тривалості помелу.

У **шостому розділі** сформульовано принципи розробки способів формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів систем Sm-Co та Nd-Fe-B та описано розроблені конкретні технології (воднево-вакуумна термічна обробка, помелом у водні, ГДДР під низьким тиском водню), захищені патентами України на винахід.

Сьомий розділ присвячений розробці алгоритму використання засобів обчислювального інтелекту для прогнозування магнітних властивостей порошкових сплавів, отриманих на основі РЗМ та оброблених в середовищі водню. Описано вихідну базу, розроблену на основі експериментальних даних стосовно взаємозв'язку елементного та фазового складів, способу виготовлення, наявності текстури та параметрів мікроструктури на магнітні властивості сплавів системи Sm-Co. Запропонована стекінгова модель для прогнозування магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co, яка оцінена на адекватність з використанням процедури десятикратної кросвалідації. Запропоновано бутстрепову агрегацію та бустингову стратегію ансамблювання методів машинного навчання, які дають високий рівень достовірності.

3 Наукова новизна отриманих результатів

До основних наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

1. В роботі розвинуто концепцію водневої обробки функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних і перехідних металів, при цьому запропоновано широко використовувати методи машинного навчання для вибору технологічних параметрів обробки задля цілеспрямованої зміни мікроструктури і фазового складу матеріалів.

2. Вперше встановлено фізичні параметри водневої обробки, що дозволяють реалізувати повне диспропорціонування високостабільної фази SmCo_5 .

3. Вперше виявлено механізм диспропорціонування РЗМ-ферромагнітних сплавів, який полягає у формуванні коміркової структури (механічної суміші фаз) навколо зерен основної фази.

4. Вперше показана можливість управління структурним станом сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ введенням заліза та цирконія у поєднанні із рекомбінуванням структури.

5. Експериментально підтверджено, що необхідною умовою для максимального текстурювання сплавів на основі РЗМ внаслідок водневої обробки методом гідрування, диспропорціонування, десорбції, рекомбінації (ГДДР) є присутність фрагментів вихідної фази серед продуктів її диспропорціонування.

6. Вперше сформульовано підходи формування високодисперсної анізотропної структури у РЗМ-функціональних матеріалах із застосуванням водневої обробки, а також визначено параметри помелу, які забезпечують заданий фазовий склад одержуваних порошків та їх кристалографічну текстуру за рахунок обмінної взаємодії між структурними складовими.

7. Розвинуто ансамблеві методи обчислювального інтелекту шляхом агрегування слабких регресорів (дерев рішень), що дозволило на 12...15% підвищити надійність прогнозування магнітних властивостей ферромагнітних РЗМ-матеріалів.

4 Практичне значення результатів роботи

1. На основі розроблених алгоритмів обчислювального інтелекту та робочих файлів вихідної експериментальної бази сформульовані підходи та розроблені алгоритми комп'ютерного вибору технологічних параметрів водневої обробки функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних і перехідних металів.

2. З використанням ансамблевих методів машинного навчання розроблено математичну модель прогнозування коерцитивної сили, залишкової намагніченості та максимального енергетичного добутку функціональних матеріалів.

3. Розроблено на рівні патентів три способи виробництва ферромагнітних порошків систем Sm-Co та Nd-Fe-B з контрольованими фазовим складом, розміром структурних складових та параметром текстури.

4. Одержані наукові та експериментальні результати передані для використання у виробництві при отриманні порошкових матеріалів для нанесення товстоплівкових функціональних покриттів, а також при створенні багатофункціональних керамічних матеріалів та покриттів.

5. Наукові та практичні результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес у НУ «Львівська політехніка».

5 Повнота викладення та апробації основних результатів дисертаційної роботи у наукових публікаціях та доповідях

Основні наукові положення і результати дисертаційної роботи були повідомлені та обговорені на 17 міжнародних та вітчизняних наукових конференціях та опубліковані в 40 наукових працях, включаючи 5 патентів України на винахід, 17 статей у наукових фахових виданнях України та інших держав, які індексовані міжнародними наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science, та 18 матеріалів і тез доповідей конференцій.

Зазначені кількість та якість публікацій дають підставу вважати, що наукові положення, висновки та рекомендації, які отримані у дисертації, повністю висвітлені у відповідності до вимог МОНУ, що висуваються до докторських дисертацій.

Зміст автореферату ідентичний за змістом з основними положеннями дисертації й відображає основні наукові та практичні результати роботи.

6 Рекомендації по використанню результатів дисертації

Наукові та практичні результати дисертації Тростяничина А.М. можуть бути використані на підприємствах електронної та електротехнічної промисловостей та виробництва обладнання для галузі зеленої енергетики.

Теоретичні положення дисертаційної роботи рекомендуються до використання у вищій школі у навчальному процесі підготовки бакалаврів та магістрів.

7 Зауваження до дисертаційної роботи

1. Експлуатаційні (насамперед механічні) властивості магнітних матеріалів, отримуваних методами порошкової металургії, суттєво залежать від кількості та розміру пор. Проте в роботі не представлено результатів досліджень пористості отриманих магнітних матеріалів.

2. Приймаючи до уваги умови експлуатації РЗМ-вмісних магнітних матеріалів, в роботі варто було б дослідити механічні властивості отриманих спечених магнітів.

3. В розділі 4 досліджено вплив параметрів помелу на мікроструктуру, фазовий стан та властивості сплаву КС37. З наведених даних не зрозуміло, як оцінювалась ступінь текстурування даного сплаву.

4. Для прогнозування магнітних властивостей порошкових сплавів, отриманих на основі РЗМ та оброблених в середовищі водню, автор використав засоби обчислювального інтелекту. Але не зрозуміло, чому перевагу віддано саме методології машинного навчання.

5. Досліджені порошкові матеріали є магнітними за своїм функціональним призначенням. Втім, в роботі не приділено уваги впливу описаних технологій обробки на доменну структуру феромагнітних фаз у сплавах на основі РЗМ, яка значною мірою визначає магнітні властивості матеріалу.

6. В розділі 4 на стор. 148 вказано, що розмір зерен фаз SmCo_5 та Sm_2Co_7 становить 60...120 нм, тобто вони є нанорозмірними (рис. 4.2.10). Втім, якість фотографій мікроструктури, представлених на рис. 4.2.10, не дозволяє повною мірою підтвердити цей висновок у зв'язку із розмитим, нечітким зображенням. З цією метою слід було б використовувати не сканувальну, а трансмісійну електронну мікроскопію, яка дозволяє отримувати чіткі зображення нанорозмірних елементів мікроструктури.

7. В ряді випадків експериментальні дані наводяться на графіках (напр. рис. 4.1.8) та в таблицях (напр. табл. 4.5.2, 4.7.5) без довірчого інтервалу, що не дозволяє повною мірою оцінювати наявність статистично значущих змін в значеннях конкретної фізичної величини.

Наведені зауваження не мають принципового значення для загальної позитивної оцінки представленої дисертаційної роботи.

8 Загальні висновки

Дисертація 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, яка розв'язує важливу науково-технічну проблему розробки нових функціональних сплавів електротехнічного призначення із застосуванням водневих технологій.

Дисертаційна робота Тростянчина Андрія Миколайовича відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство, не містить академічного плагіату та задовольняє вимоги, які ставляться до робіт на здобуття наукового ступеня доктора 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, професор,
завідувач кафедри фізики, професор
кафедри матеріалознавства та
перспективних технологій
ДВНЗ «Приазовський державний
технічний університет»



В.Г. Єфременко

Згідно з рішенням засідання
Вченої ради факультету
М.С. Кривий

