

Голові спеціалізованої вченої ради ДФ 35.051.033
Львівського національного університету
імені Івана Франка
доктору фізико-математичних наук,
професору Якібчуку П.М.

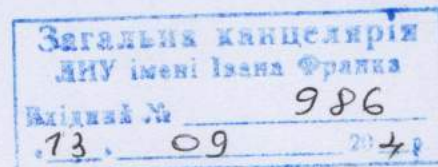
ВІДГУК

офіційного опонента – доктора фізико-математичних наук, професора, професора кафедри загальної та прикладної фізики Запорізького національного університету

Гіржона Василя Васильовича

на дисертацію **Дуфанець Марти Василівни** на тему «**Структурна стабільність фаз та електрофізичні властивості високоентропійних сплавів**», подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Актуальність обраної теми дослідження. Створення наукового підґрунтя виробництва нових конструкційних металевих сплавів з підвищеним комплексом фізико-механічних властивостей завжди буде нагальною проблемою прикладної фізики, зокрема фізики металів та фізичного матеріалознавства. Одними з таких нових сплавів є високоентропійні сплави (ВЕСи), які характеризуються високими значеннями твердості, міцності, зносостійкості, термостабільності тощо. Означені властивості дають право вважати ці сплави перспективними матеріалами нового покоління, які знайдуть своє застосування у майбутньому, оскільки вже зараз



високоентропійні сплави використовують для виготовлення ріжучих інструментів, штампів, деталей машин тощо.

Для оптимізації хімічного та фазового складу ВЕСів з метою підвищення їх експлуатаційних характеристик необхідним є проведення комплексу досліджень особливостей структуроутворення і властивостей цих матеріалів. Треба зазначити, що у науковій літературі таких досліджень ще недостатньо, зокрема мало структурно-чутливих досліджень електрофізичних властивостей, які цілком професійно виконані в роботі для ВЕСів певних хімічних складів.

Таким чином вивчення закономірностей формування структури, фазового складу та електрофізичних властивостей багатоконпонентних сплавів є безперечно актуальним.

Дисертаційна робота Дуфанець М.В. виконана згідно з основними напрямками досліджень кафедри фізики металів фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до держбюджетних тем Фл–52Ф “Взаємозв’язок структурного стану, елементного складу та термодинамічних умов охолодження розплаву при формуванні властивостей високоентропійних металевих сплавів” (номер державної реєстрації 0115U003252); Фл-17П “Синтез, структура та властивості нанокомпозитних матеріалів на основі легких високоентропійних сплавів”. (номер державної реєстрації 0121U109730).

Структура дисертаційної роботи. Дисертація містить вступ, чотири розділи, висновки, список використаних джерел та один додаток. Розділи добре структуровані, кожен з них закінчується висновками.

Перший розділ присвячено огляду літературних даних щодо структури та фізичних властивостей високоентропійних сплавів. Особлива увага приділена термодинамічним засадам формування високоентропійних систем. Підкреслено, що у випадку неврахування енергії деформації, яка обумовлена різницею між розмірами атомів, ентальпія змішування та ентропія змішування є двома основними факторами, що визначають стан рівноваги ВЕСу. Проаналізовано теоретичні підходи до

можливостей утворення твердих розчинів у високоентропійних сплавах та описано структурно-чутливі властивості ВЕСів, зокрема деякі механічні та електричні властивості. На основі літературного огляду дисертантом чітко сформульовано мету досліджень.

Другий розділ містить опис численних методик досліджень металевих розплавів, зокрема описано методи і обладнання, які використані для вимірювання температурних залежностей електропровідності, термоЕРС, коефіцієнта динамічної в'язкості, питомої густини. Коротко висвітлені стандартні методики структурних досліджень.

У **третьому** розділі наведено результати досліджень температурної залежності в'язкості, електропровідності та термоЕРС бінарних розплавів $\text{Cu}_{50}\text{V}_{150}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$, які є підсистемами низькотемпературного п'ятикомпонентного ВЕСу BiCuGaSnPb . Розраховано енергію активації в'язкого потоку та ентропію змішування. Показано, що за винятком системи $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, ентропія змішування якої є найвищою, абсолютні значення в'язкості є характерними для металевих розплавів. Експериментально доведено, що електропровідність та термоЕРС систем $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ та $\text{Cu}_{50}\text{V}_{150}$ задовільно описується формулою Фабера-Займана.

У **четвертому** розділі наведено результати вивчення структури, мікроструктури, електрофізичних та механічних властивостей низки еквіатомних сплавів: $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$, $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ та $\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$. З використанням методів X-променевої дифрактометрії та мікроструктурного аналізу показано, що у цих сплавах формується двофазова суміш твердих розчинів з ОЦК (В2 чи В1) та ГЦК (А1) ґратками. Встановлено, що при зменшенні частки атомів Al зростає розупорядкування ОЦК фази, тобто відбувається перехід від впорядкованої В2 структури до звичайної ОЦК (В1). Досить докладно проведено аналіз структурних та термодинамічних критеріїв формування фазового складу та його впливу на механічні властивості сплавів. Виявлено суттєву залежність мікротвердості від

об'ємної частки фазових компонентів та її кореляцію з термодинамічними характеристиками.

Достовірність та обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації. Використання в роботі значної кількості сучасних експериментальних апробованих загальноновизнаних методик для проведення структурних досліджень та вимірювання властивостей ВЕСів, коректність теоретичних підходів та викладок, що пояснюють експериментальні результати, а також добре узгодження експериментальних результатів з теоретичними розрахунками забезпечують достовірність отриманих даних. Треба зазначити, що висвітлені в дисертації результати не входять у протиріччя з відомими теоретичними та експериментальними результатами досліджень інших авторів. Фахова термінологія, використана автором при написанні дисертації, є адекватною, а загальні висновки – переконливими, логічними та науково обґрунтованими.

Новизна одержаних результатів не викликає жодних сумнівів. В дисертаційній роботі вперше:

- проведено дослідження густини та надлишкового об'єму у високоентропійних сплавах системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni;
- встановлено, що зміна довжини вільного пробігу електронів є домінуючим фактором зменшення електропровідності у високоентропійних сплавах; показано, що механізм розсіювання заряду у ВЕСах системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni описується s-d зонною моделлю Мотта;
- розраховано енергію активації в'язкого потоку та ентропію змішування та показано, що негативні значення ентропії, отримані за експериментальними даними в'язкості, вказують на структурну

Значущість дослідження для науки і практики. Отримані в роботі результати дають можливість більш глибокого розуміння фізичних процесів, які відбуваються при формуванні структури та властивостей високоентропійних сплавів, що є

необхідним при виробництві та практичному використанні ВЕСів. Вони роблять свій внесок у науковий фундамент для майбутніх досліджень структурних особливостей та фізичних властивостей ВЕСів з іншими хімічними складами, становлять практичний інтерес при створенні таких методик розробки ВЕСів, які б давали можливість цілеспрямовано керувати їхніми структурою та властивостями. Окрім цього одержані результати можуть бути використаними для підготовки фахівців з фізики конденсованого стану, зокрема з фізичного матеріалознавства та фізики металів.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях. За темою дисертаційної роботи підготовлено 14 публікацій: 8 статей, з яких 6 опубліковано у фахових наукових журналах, що індексуються у базах Scopus чи Web of Science Core Collection, та 6 матеріалів і тез доповідей на наукових форумах. Проведений аналіз обсягу і змісту публікацій Дуфанець М.В. показав, що вони повністю відображають наведені в дисертації результати і повністю відповідають сформульованій меті досліджень. Усі поставлені в роботі завдання виконані. У дисертаційній роботі не виявлено порушень академічної доброчесності.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації. Незважаючи на сукупність оригінальних і важливих результатів, у опонента є деякі зауваження:

1. Автором експериментально встановлено, що наявність значної кількості алюмінію у досліджених еквіатомних високоентропійних сплавах сприяє формуванню упорядкованої за типом В2 ОЦК фази. Зниження вмісту Al призводить до зникнення упорядкування, тобто до формування звичайної ОЦК фази (В1). Проте пояснення цього експериментального факту у роботі не наведено.
2. Аналізуючи температурні залежності $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ автор вказує на те, що «сплави були нагріті і охолоджені кілька разів з різними швидкостями, але зміна швидкості помітно не впливає на поведінку

електропровідності». З іншого боку в роботі вказується, що «розкид точок на кривих нагрівання свідчить про те, що розплав не є гомогенним відразу після плавлення». З цього приводу виникає запитання чи в процесі термоцилювання при кожному наступному нагріванні спостерігався такий розкид точок, що свідчило б про перехід в структурно неоднорідний стан ще перед плавленням.

3. Як було встановлено в роботі, для високоентропійного сплаву $Al_{25}Co_{25}Cr_{25}Ni_{25}$ характерна наявність невеликої кількості інтерметалічних сполук, які імовірно негативно впливають на механічні властивості сплавів. Чи можна за результатами досліджень фізичних властивостей в рідкому стані спрогнозувати появу таких сполук після кристалізації та підібрати такі режими охолодження, за яких сполуки не виникатимуть?
4. В тексті дисертації подекуди трапляються не зовсім вдалі висловлення, наприклад, висновок 4 (с. 132) «...досліджено процеси фазоутворення в еквіатомних високоентропійних сплавах системи $AlCoCrCuFeNi$ різного хімічного складу», на рисунках 4.1 (с. 98), 4.3 (с.101), 4.4 (с. 103), 4.8 (с. 106) та 4.10 (с.109) не зазначено одиниці інтенсивності (або не зазначено, що інтенсивність відносна), тощо.

Наведені вище зауваження не зменшують у цілому високої оцінки роботи, а носять швидше характер побажань. Дисертація є завершеним науковим дослідженням і містить результати, які є важливими як у теоретичному, так і практичному аспектах.

Загальний висновок та оцінка дисертації. Дисертаційна робота виконана на високому теоретичному і експериментальному рівні. Наукові висновки обґрунтовані, а інтерпретація результатів не суперечить сучасним уявленням про структуру і властивості ВЕСів. Матеріали дисертації відображені у провідних фахових виданнях та апробовані на наукових форумах високого рівня. Результати досліджень є новими й оригінальними.

Дисертаційна робота Дуфанець Марти Василівни на тему «Структурна стабільність

фаз та електрофізичні властивості високоентропійних сплавів» відповідає галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» та вимогам «Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах)», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 року № 261 (зі змінами і доповненнями від 3 квітня 2019 року № 283), п. 10 «Тимчасового порядку присудження ступеня доктора філософії», який затверджено Постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 року № 167, з наступними змінами, та наказу Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 року №40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації». Дуфанець Марта Василівна заслуговує на присудження їй ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика і наноматеріали».

Офіційний опонент:

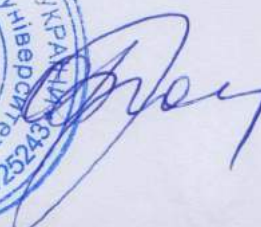
Професор кафедри загальної та прикладної фізики
Запорізького національного університету
доктор фізико-математичних наук, професор



В. В. Гіржон

Підпис В.В. Гіржона підтверджую

Вчений секретар Запорізького
національного університету

О.А.Проценко