

**ВІДГУК**

офіційного опонента

про дисертаційну роботу **ДАНИЛЯК МАРІЇ–ОЛЕНИ МИХАЙЛІВНИ**

на тему:

**«ВПЛИВ СКЛАДУ ТА МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ  $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$  ( $RE = Y, Gd, Tb, Dy$ )»**, яку подано до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія».

**Назва дисертаційної роботи**, яку подано до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук, повністю відображає суть виконаного автором дослідження, є чіткою, лаконічно сформульованою і не містить зайвих слів.

**Актуальність теми дисертаційної роботи.**

Аморфні металеві сплави (АМС), які характеризуються низкою унікальних властивостей (зокрема магнітними, електричними, механічними), є перспективним конструкційним матеріалом і на даний час застосовуються в системах запису/зчитування інформації, електротехніці, при виготовленні армуючих матеріалів, ріжучих інструментів, тощо. Останнім часом увагу дослідників привертають АМС на основі заліза як дешевого і розповсюдженого в природі металу, оскільки завдяки можливості регулювання елементного складу АМС при його виготовленні можливим є отримання матеріалів з високою корозійною стійкістю і механічною міцністю, новими каталітичними властивостями, тощо. Водночас, оскільки аморфний стан речовини є термодинамічно нестабільним, то дослідження фазових перетворень, які відбуваються в об'ємі АМС і на їх поверхні, а також впливу таких перетворень на фізико-хімічні властивості отримуваних (нано)систем є надзвичайно важливою і актуальною задачею як з прикладної, так і фундаментальної точок зору.

Дисертаційна робота Даниляк Марії–Олени Михайлівни, яку подано до публічного захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук, є складовою частиною систематичних досліджень кафедри фізичної і колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України, спрямована на дослідження механізмів формування нових функціональних наноматеріалів на основі аморфних металевих сплавів, легованих перехідними та рідкісноземельними елементами. Робота є складовою частиною низки держбюджетних тем, які виконувалися на кафедрі фізичної і колоїдної хімії, зокрема: *«Об'ємні та стрічкові аморфні сплави на основі заліза, леговані d-елементами, як основа нових матеріалів»* (№ державної реєстрації **0115U003263**), *«Нанокмпозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями»* (№ державної реєстрації **0117U001235**), *«Фізико-хімія формування магнітних кластерів, їхній вплив на властивості аморфних сплавів, легованих перехідними та рідкісноземельними металами»* (№ державної реєстрації **0117U001236**), що також засвідчує актуальність представленої автором до захисту роботи.

**Мета і задачі досліджень** сформульовані достатньо лаконічно та однозначно. Чітко визначені об'єкт, предмет та основні методи хімічних та фізико-хімічних досліджень. Вибір дослідження процесів кристалізації АМС та їх впливу на структуру поверхні і властивості отримуваних матеріалів як об'єкту досліджень є вдалим і перспективним не лише з точки зору фундаментальної науки, але також і в прикладному аспекті, оскільки отримані автором результати досліджень розширюють і доповнюють існуючі уявлення про механізми

формування металевих наноструктур та можуть бути використані під час пошуку і створення ефективних каталітичних систем, зокрема для водневої енергетики.

### **Обґрунтованість наукових положень, їх достовірність та новизна.**

**Ключовими науковими досягненнями опонованої роботи**, на мою думку, є те, що автором дисертаційної роботи:

- доповнена теоретико-експериментальна база для систематизації пошуку нових функціональних наноматеріалів на основі аморфних сплавів і розширення сфер їх практичного використання;
- проведене комплексне систематичне дослідження впливу елементного складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів систем  $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$  і показано, що легування АМС окремими рідкоземельними елементами значно підвищує експлуатаційні характеристики отримуваних матеріалів, зокрема їх термічну стабільність, мікротвердість та корозійну тривкість;
- на основі комплексного дослідження впливу умов термообробки на структуру контактної і зовнішньої поверхонь АМС, а також їх електрохімічну поведінку, визначені основні фактори, які впливають на електрокаталітичну активність отримуваних матеріалів в реакції виділення водню в лужному середовищі.

**Наукова новизна дисертаційної роботи** полягає в тому, що дисертантом:

- вперше показана двостадійність кристалізації АМС складу  $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$  і визначені кінетичні параметри кожної з стадій;
- вперше виявлено, що легування сплаву  $Fe_{84}Nb_2V_{14}$  підвищує його мікротвердість, а відпал за температури першого піку кристалізації зменшує різницю між механічними властивостями контактної та зовнішньої поверхонь;
- встановлено, що термообробка як вихідного, так і легованих АМС сприяє зростанню шорсткості контактної і зовнішньої поверхонь сплаву, що вказує на наноструктурування поверхні і, відповідно, зростання її питомої площі;
- вперше показано, що наноструктурування систем складу  $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$  не впливає на механізм електролітичного виділення водню, а активність процесу зростає завдяки збільшенню питомої площі поверхні АМС-електродів.

Зазначені вище наукові положення дисертаційної роботи обґрунтовані вдалим поєднанням автором дисертаційної роботи класичних та сучасних експериментальних методів аналізу і коректною теоретичною інтерпретацією результатів досліджень.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані автором результати досліджень розширюють і доповнюють існуючі уявлення про механізми фазових перетворень в аморфних металевих сплавах і можуть бути використані для розробки прогнозованих методів синтезу і модифікації нових наноструктурованих матеріалів. Досліджені автором матеріали апробовані на Науково-виробничій фірмі ТОВ «МЕЛТА» (м. Київ) та в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України як зносостійкі покриття для знарядь ґрунтообробної техніки, а окремі прикладні результати досліджень захищені патентом України на винахід, що також підтверджує практичне значення представленої до захисту роботи.

**Достовірність виконаних досліджень** базується на вдалому поєднанні класичних та новітніх методів дослідження з використанням сучасного фізико-хімічного обладнання, а також кваліфікованої інтерпретації отриманих результатів досліджень.

Загалом, актуальність теми дисертаційної роботи Даниляк Марії-Олени Михайлівни, ключові наукові досягнення та їх новизна, а також практична і наукова цінності є незаперечними.

**Оформлення дисертаційної роботи** відповідає всім існуючим вимогам. Дисертаційна робота написана логічно, а інтерпретація експериментальних досліджень проведена на належному науковому рівні.

Водночас, є деякі зауваження щодо оформлення рукопису дисертаційної роботи та автореферату. Зокрема:

- ✓ с. 60 – необхідно обґрунтувати відповідним посиланням твердження «Відомо, що вміст Nb зумовлює формування дифузійних шарів у об'ємі сплаву та запобігає росту та об'єднанню наночастинок.»
- ✓ на рисунках 3.6 – 3.8 не наведені експериментальні точки, а лише лінійні апроксимації;
- ✓ в таблицях 3.11 – 3.13 наведено забагато значущих цифр;
- ✓ доцільніше використовувати терміни «диференційна скануюча калориметрія» (в роботі «диференціальна»), «енергодисперсійна спектроскопія» (в роботі енергодисперсійна мікроскопія, с. с. 91, 100); одночасно використовуються терміни «X-промені» і «рентгенівські промені», є окремі невдалі чи неправильні вирази, зокрема: «в залежності» (с.17), «дані оброблені за допомогою» (краще вжити – «опрацьовані», с. 47), «за рахунок» (с. с. 79, 84), тощо; в окремих випадках доцільніше використовувати «імовірно» замість «очевидно» (напр., с. 101: «...що очевидно, пов'язано з утворенням нанокристалів  $\alpha$ -Fe», з наведених в роботі результатів це цілком імовірно, однак не очевидно);
- ✓ зустрічаються невдало побудовані речення, зокрема:
  - с. 62: «Оскільки досліджувані сплави містять найбільшу кількість базового металу, тому переважають однорідні атомні пари атомів Fe-Fe, а із змішаних Fe-Nb та пари атомів одного виду атомів, наприклад, Nb-Nb, Dy-Dy.»;
  - с. 100: «Ніобію на поверхні виявлено у ~ 2 рази більше, як і контактній поверхні усіх досліджених сплавів.»;
  - с. 101: «Однак, на зовнішній поверхні вміст Fe виявлено більше, що очевидно, пов'язано з утворенням нанокристалів  $\alpha$ -Fe.»;
- ✓ назва Розділу 2 у Змісті та тексті роботи не співпадає;
- ✓ висновки до дисертаційної роботи варто було б пронумерувати;
- ✓ Розділ 3 дисертаційної роботи є досить об'ємним (78 сторінок), містить велику кількість експериментального матеріалу, однак, на мою думку, є слабо структурованим – можливо варто було б розділити його на 2 окремі частини.

Однак, такі неточності не впливають на загальне добре враження від написаної автором роботи.

Статистична інформація про оформлення дисертаційної роботи наведена в Таблиці.

Таблиця.

ЗМІСТОВІ ЧАСТИНИ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ	Статистичні дані			
	Сторінки	Кількість		
		від ... до	кількість сторінок	% від основного обсягу
<b>АНОТАЦІЯ</b>	1 ... XII	(12)	—	—
<b>ЗМІСТ</b>	2 ... 3	(2)	—	—
<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ</b>	4	(1)	—	—
<b>ВСТУП</b>	5 ... 11	7	5,5	—
<b>РОЗДІЛ 1.</b> <i>Огляд літератури</i>	12 ... 44	33	25	4 табл. 16 рис.
<b>РОЗДІЛ 2.</b> <i>Методика експерименту</i>	45 ... 56	12	9	2 табл. 3 рис.
<b>РОЗДІЛ 3.</b> <i>Результати експерименту</i>	57 ... 134	78	59	32 табл. 39 рис.
<b>ВИСНОВКИ</b>	135 ... 136	2	1,5	—
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	137 ... 160	(24)	—	185 найм.
<b>ДОДАТОК</b>	161 ... 164	(4)	—	—
<b>РАЗОМ</b>	—	132(176)	100	38 табл. 58 рис.

#### Аналіз змісту дисертаційної роботи.

У вступі дисертаційної роботи обґрунтована актуальність теми дослідження, поставлена мета і визначені завдання дослідження, зазначена новизна та практичне значення отриманих результатів.

В першому розділі дисертаційної роботи (огляді літератури) проведений огляд джерел літератури за темою дисертаційної роботи, в якому основна увага приділяється аморфним металевим сплавам на основі Fe. Детально висвітлений вплив елементного складу на структуру і фізико-хімічні властивості таких сплавів, а також розглянуто механізми процесів кристалізації аморфних систем Fe-Nb-B. Подаються основні відомості про корозійну тривкість, а також механічні та магнітні властивості аморфних металевих сплавів на основі Fe. Окремо відзначені електрокаталітичні властивості Fe-вмісних АМС в реакціях виділення водню, а також достатньо повно висвітлені перспективи практичного використання аморфних сплавів, зокрема легованих рідкоземельними елементами.

У другому розділі дисертаційної роботи наведені характеристики використаних у роботі вихідних речовин та описані методики експериментальних досліджень. Для встановлення структури досліджуваних в роботі АМС використаний метод дифракції X-променів, а кінетика їх кристалізації досліджувалася з використанням диференційної скануючої калориметрії. Для дослідження структурних перетворень поверхні, які відбуваються при модифікації АМС, використано атомно-силову та скануючу електронну мікроскопію, а також метод енергодисперсійної спектроскопії. Корозійна тривкість зразків вивчалася з використанням методів циклічної вольтамперметрії, електрохімічної імпедансної спектроскопії та хронопотенціометрії.

В третьому розділі дисертаційної роботи висвітлені результати проведення експериментальних досліджень та приведена їх теоретична інтерпретація. Зокрема:

1. З використанням методу дифракції X-променів детально проаналізована структура вихідних аморфних сплавів складу  $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$  і показано, що у досліджуваних зразках через високий вміст Fe переважають однорідні атомні пари Fe-Fe.

2. Досліджені фазові перетворення АМС і показаний вплив природи легуючого додатку на термічну стійкість отриманих матеріалів; за даними диференційної скануючої калориметрії розраховані енергії активації окремих стадій кристалізації.

3. З використанням сучасних методів досліджень детально проаналізований вплив природи легуючого додатку та умов термообробки зразків на структуру елементний склад та механічні властивості контактної та зовнішньої поверхонь стрічкових АМС.

4. Вивчена електрохімічна поведінка зразків АМС в розчинах NaCl і КОН. Показано, що легування і термообробка  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$  покращують корозійну тривкість АМС.

5. Аморфні сплави складу  $Fe_{82}Nb_2B_{14}RE_2$  апробовані як електроди реакції виділення водню в лужному середовищі. Показано, що легування вихідного аморфного сплаву підвищує їх каталітичну активність втричі. Водночас, відпал АМС в атмосфері повітря при температурі кристалізації покращує ефективність електродів на 2 порядки. Виявлено, що серед досліджених систем найбільш ефективним електродом для отримання водню є  $Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$ .

**Водночас, за змістом дисертаційної роботи можна зробити наступні зауваження:**

1. Незважаючи на велику кількість експериментального матеріалу, в тексті роботи

а) не вказано, в якій атмосфері проводилися ДСК-дослідження і, відповідно, не аргументовано природу піків на ДСК-кривих – чи це кристалізація, чи окиснення поверхні;

б) з ДСК-кривих автор визначає 3 температури (рис. 2.1, с. 47) для кожного максимуму і зазначає, що такі температури відносяться до різних стадій формування нанокристалів (зародження, росту нанокристалічної фази і сталої швидкості утворення нанокристалів), однак таке твердження в роботі аргументується недостатньо;

в) механізм кристалізації досліджуваних АМС описаний лише в Розділі 1 (с. 25) на основі літературних даних і тільки для першої стадії, водночас, оскільки автор в своїй роботі звернула увагу на активаційні параметри другої стадії кристалізації, то варто було б більш докладно дослідити фазові перетворення, які відбуваються на цьому етапі;

г) слабо акцентована увага на очевидних якісних відмінностях ДСК-кривих вихідного та легованих АМС, зокрема немає жодної згадки про ендотермічний ефект, який чітко видно на рис. 3.5 (б, крива 1);

2. На с. 70 автор написала: «Частотний фактор  $K_0$  є прямим результатом зіткнень реакційноздатних атомів.» ( $K_0$  не може бути результатом, а лише деякою характеристикою).

3. Автор вказує, що «Заміна 2 ат. % заліза на RE у базовому сплаві  $Fe_{84}Nb_2B_{14}$  призводить до збільшення енергії активації в 2-2,5 рази.» (с. 70), однак не уточнює, що таке твердження є справедливим лише для першої стадії кристалізації.

4. Щодо зміни елементного складу на контактній поверхні АМС після відпалу на повітрі і обробки HF. Автор стверджує, що HF розчиняє поверхневі оксиди і гідроксиди, однак ніяк не коментує збільшення кількості В+О після витримання зразка в кислоті. Зокрема, вміст В+О для зразка АМС легованого Dy після витримання в кислоті зростає вдвічі (Табл. 3.11 і 3.12).

5. В роботі автор докладно аналізує зміну вмісту металів на зовнішній поверхні АМС, водночас не пояснює, чому при відпаді АМС у вакуумі кількість В+О зростає в 3–10 разів, а при відпаді на повітрі вміст В+О залишається практично незмінним (у випадках вихідного АМС і АМС-Dу навіть знижується).

6. Автор стверджує, що «Підвищення температури до 298 К помітно знижує густину розчину КОН, що викликає миттєві зміни подвійного електричного шару, особливо, у межах  $-0,5 \text{ В} \dots +0,5 \text{ В}$ , тобто у області пасивації поверхні» ілюструючи це рисунком 3.35 (с. 115.). Однак, якщо детальніше розглянути цей рисунок, то бачимо, що зміна температури на 5 градусів не впливає на електрохімічну поведінку нелегованого сплаву, а лише на поведінку АМС-Y і АМС-Dу. Тобто спостережувані на рисунку 3.35 (б, в) артефакти не можна пояснювати зміною характеристик робочого розчину. Імовірно, причина в чомусь іншому.

Проте слід зазначити, що наведені зауваження є дискусійними і не впливають на загальне позитивне враження від роботи. Висновки і рекомендації, які наведено в дисертаційній роботі, ґрунтуються на проведених автором дослідженнях, відображають основні наукові досягнення, які ним опрацьовані, і є достовірними.

#### **Повнота викладу основних положень дисертаційної роботи в опублікованих працях та авторефераті.**

Основні положення дисертаційної роботи Даниляк Марії-Олени Михайлівни повною мірою відображені у 20 опублікованих наукових працях – 6 статей (2 з них індексуються у наукометричних базах даних Web of Science і Scopus), патенті України на винахід та 13 тезах доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях, що відповідає вимогам МОН України.

В основних публікаціях практично немає повторення попередніх результатів проведених досліджень (за винятком необхідних узагальнень) і вони чітко висвітлюють різні фрагменти наукових положень, викладених в дисертаційній роботі.

В авторефераті дисертаційної роботи та опублікованих автором наукових працях відображені всі важливі частини дисертаційної роботи, які складають її наукову новизну та практичну цінність. Зміст автореферату достатньо повно охоплює основні положення та результати дисертаційної роботи.

#### **Висновок.**

Дисертаційна робота Даниляк Марії-Олени Михайлівни на тему «Вплив складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів систем  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{V}_{14}\text{RE}_2$  (RE = Y, Gd, Tb, Dy)» виконана на належному науковому рівні і є завершеною науковою працею, в якій відображені нові наукові результати, які поглиблюють знання в галузі фізичної хімії фазових перетворень, зокрема розширюють знання про механізм кристалізації аморфних сплавів на основі заліза. Досліджені автором аморфні металеві сплави завдяки їх високій корозійній тривкості, механічній міцності, а також задовільній електрокаталітичній активності мають практичне значення з точки зору їх використання при виготовленні вузлів механізмів, що працюють в екстремальних умовах, а також електродів для електролітичного одержання водню.

Одержані наукові результати і висновки, які логічно з них випливають, мають достовірний характер. Основні положення дисертаційної роботи опубліковані у фахових періодичних виданнях і апробовані на міжнародних та регіональних наукових конференціях. Автореферат відображає основний зміст дисертаційної роботи.

На підставі вищесказаного, вважаю, що дисертаційна робота **Даниляк Марії–Олени Михайлівни** на тему «Вплив складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів систем  $Fe_{82}Nb_2V_{14}RE_2$  ( $RE = Y, Gd, Tb, Dy$ )» є закінченим науковим дослідженням, яке має всі ознаки наукової і практичної цінності. За актуальністю і перспективністю теми, рівнем виконання, науковою новизною одержаних результатів і достовірністю висновків, а також практичною цінністю робота повністю відповідає всім сучасним вимогам МОН України, які ставляться до написання, оформлення та захисту кандидатських дисертацій «Порядком присудження наукових ступенів» (п. п. 9, 11, 12), який затверджений постановою Кабінету Міністрів України від 24. 07. 2013 р., зі змінами № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016, а її автор, **Даниляк Марія–Олена Михайлівна**, заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04. – «фізична хімія».

Офіційний опонент

завідувач відділу хімії окислювальних процесів

Відділення фізико–хімії горючих копалин

Інституту фізико–органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка

Національної академії наук України

к. х. н.

**Киця А. Р.**

Підпис

завідувача відділу хімії окислювальних процесів

Відділення фізико–хімії горючих копалин

Інституту фізико–органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка

Національної академії наук України

к. х. н. Киця А. Р.

засвідчую:

Учений секретар

Відділення фізико–хімії горючих копалин

Інституту фізико–органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

с. н. с., к. х. н.



**Базиляк Л. І.**

21. 05. 2019 р.