

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу *Даниляк Марії-Олени Михайлівни*
“Вплив складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості
аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Re}_2$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$)”, поданої на
здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю
02.00.04 – фізична хімія

Відсутність дальнього впорядкування атомів у аморфних металічних сплавах (АМС) обумовлює сукупність механічних, корозійних, магнітних та електричних властивостей відмінних від кристалічних аналогів. Аморфні металічні сплави на основі Fe застосовуються при виробництві пристроїв для зчитування та запису інформації, магнітометрів, сердечників трансформаторів, електродних та конструкційних матеріалів. Велика увага сьогодні приділяється дослідженню об'ємних характеристик аморфних сплавів, які визначають їх практичну цінність. Водночас експлуатація таких матеріалів передбачає контакт із різноманітними агресивними середовищами, тому важливим є дослідження структури, складу, морфології та корозійної стійкості поверхні АМС. Знання про поверхневі шари дозволяє не лише встановити взаємозв'язок структура-будова-властивості, але й цілеспрямовано здійснювати їх модифікацію для досягнення кращих експлуатаційних характеристик.

Одним із актуальних проблем сучасного матеріалознавства є пошук нових матеріалів для електродів та каталізаторів, які б мали розвинуту поверхню та високу корозійну стійкість. Перспективними є АМС на основі заліза із добавками бору, ніобію та рідкоземельних елементів. Тому мета дисертаційної роботи, яка полягає у з'ясуванні впливу елементного складу та морфології поверхні зразків аморфних металевих сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Re}_2$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) на їх фізико-хімічні властивості є **актуальною науковою проблемою**.

Для реалізації поставлених у роботі завдань дослідження було застосовано різноманітні методи дослідження: рентгенодифракційний метод, атомно-силову мікроскопію, енергодисперсійний мікроаналіз та скануючу електронну мікроскопію, вимірювання мікротвердості за Вікерсом, диференціальну скануючу калориметрію, електрохімічну імпедансну спектроскопію, хронопотенціометрію та циклічна вольтамперометрію. Використаний набір експериментальних методів є достатнім для досягнення поставленої мети та свідчить про високу наукову кваліфікацію Марії-Олени Михайлівни.

Актуальність проведених досліджень підтверджується тим, що вони

виконувались на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у рамках держбюджетних науково-дослідних тем: "Об'ємні та стрічкові аморфні сплави на основі заліза, леговані d-елементами, як основа нових матеріалів" (№ держреєстрації 0115U003263, 2015-2016 рр.), "Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями" (№ держреєстрації 0117U001235, 2017-2019 рр.), "Фізико-хімія формування магнітних кластерів, їхній вплив на властивості аморфних сплавів, легованих перехідними та рідкісноземельними металами" (№ держреєстрації 0117U001236, 2017-2019 рр.).

Наукова новизна отриманих в дисертаційній роботі результатів полягає у наступному:

- вперше проведено дослідження впливу складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Re}_2$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$);
- вперше вивчено закономірності впливу природи рідкісноземельного елемента на температурну стабільність та кінетику кристалізації досліджених АМС, показано, що процес кристалізації цих сплавів містить дві стадії, для першої із яких характерно двовимірний ріст нанокристалів у аморфній матриці;
- встановлено, що при заміні 2 ат. % Fe у АМС $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ на 2 ат. % Re підвищує температуру нанокристалізації на 110°C та збільшує енергію активації у 2-2,5 рази, при цьому також зростає корозійна стійкість як у вихідному, так і у відпаленому стані;
- вперше досліджено морфологію поверхні АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Re}_2$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) методом атомно-силової мікроскопії, показано, що легування Re збільшує шорсткість поверхні як результат структурних змін та високотемпературного доокиснення;
- вперше виявлено, що легування Re збільшує мікротвердість досліджених АМС, а відпал за температури нанокристалізації зменшує різницю механічних властивостей контактної та зовнішньої поверхонь аморфних стрічок;
- вперше здійснено апробацію АМС систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Re}_2$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) у якості електрокаталізаторів реакції виділення водню, показано, що вони є електродами тривалої дії, наноструктурування одержаних сплавів приводить до підвищення їх питомої поверхні.

Достовірність отриманих результатів підтверджується: по-перше, сукупністю експериментальних методів, які було використано для досягнення мети дисертаційної роботи; по-друге, аналізом, систематизацією та узагальненням отриманих даних, а також логічністю та фізичною обґрунтованістю отриманих висновків; по-третє, публікаціями отриманих результатів у наукових виданнях, що індексуються наукометричними базами Web of Science та Scopus, їх апробацією на наукових конференціях різного рівня.

Практична значимість отриманих результатів визначається, в першу чергу, тим, що за темою дисертації отримано патент України на винахід. Отримані результати можуть мати важливе значення для розширення виробництва нових виробів з аморфних та нанокристалічних сплавів. Апробація нанокристалічних сплавів на науково-виробничій фірмі ТОВ "МЕЛТА" показала, що досліджені сплави є перспективними для формування захисних корозостійких покриттів для ґрунтообробної техніки та електродів виділення водню. Можна відмітити, що результати отримані при виконанні дисертаційної роботи впроваджуються у навчальний процес підготовки магістрів на хімічному та фізичному факультетах Львівського національного університету імені Івана Франка.

Дисертаційна робота складається з вступу та 3 розділів, стислий зміст яких полягає в наступному.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначено мету та поставлено завдання дослідження, сформульовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

В **першому розділі** наведено огляд літературних даних за темою дисертаційної роботи: загальну характеристику АМС на основі Fe, особливості їх атомної будови та морфології поверхні, термічну стабільність та кінетику кристалізації. Проаналізовано вплив складу (природа основного металу та легуючих добавок) та морфологію поверхні на корозійну стійкість, електрокаталітичні, магнітні та механічні властивості АМС.

В **другому розділі** описано метод отримання аморфних металічних сплавів $Fe_{84}Nb_2B_{14}$, $Fe_{82}Nb_2B_{14}Re_2$ ($Re = Y, Gd, Tb, Dy$) спінінгуванням відповідних розплавів. Наведена коротка характеристика експериментальних методів, які були використані для дослідження структури, морфології та елементного складу поверхні, мікротвердості, корозійної стійкості, окисно-відновних процесів на поверхні.

В **третьому розділі** представлені результати дослідження атомної структури отриманих АМС рентгенодифракційним методом. Показано вплив легуючих

компонентів на термічну стабільність та кінетику кристалізації аморфних сплавів. На основі результатів ДСК обчислено енергії активації процесів нанокристалізації АМС. Наведено результати дослідження контактної та зовнішньої поверхні вихідних та відпалених сплавів методами атомно-силової мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного мікроаналізу. Показано вплив легування та термічної обробки на мікротвердість та границю текучості АМС. Встановлено, що сплав $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ має найкращі механічні властивості.

Методами циклічної вольтамперометрії та електрохімічної імпедансної спектроскопії проведено дослідження окисно-відновних процесів на поверхні вихідних та відпалених АМС на основі Fe у водних розчинах NaCl та KOH. На основі отриманих результатів встановлено, що легування рідкісноземельними елементами збільшує корозійну стійкість. Також було розраховано коефіцієнти у рівнянні Тефеля катодного виділення водню для досліджених сплавів.

Зауваження по роботі.

1. Для підтвердження аморфності одержаних сплавів було використано рентгенографічний метод. Проте для встановлення однозначної відсутності нанокристалічної фази у загартованих стрічках бажано було додатково використати просвічуючу електронну мікроскопію. Необхідно також зауважити, що аморфній фазі у загартованих сплавах відповідає не тільки гало в межах $2\theta = 35-55^\circ$, а весь кутовий діапазон дифрактограм на рис.3.1.
2. Аналіз функції радіального розподілу атомів (ФРРА), розрахованої із даних ретгенодифракційного дослідження АМС, дозволяє встановити із високою ступінню достовірності лише найбільш імовірну міжатомну відстань та координаційне число без розділення на типи міжатомних пар. Але навіть у цьому випадку необхідно брати до уваги похибки експерименту. Використаний у роботі аналіз, який дозволив встановити вклади різних атомних пар у ФРРА, не дає однозначних результатів. Для оцінки парціальних вкладів необхідно було використати моделювання структури аморфних сплавів.
3. Необхідно пояснити значну відмінність (до 20 порядків) між значеннями частотного фактору K_0 (кількість центрів кристалізації) (табл.3.9) у АМС в залежності від їх складу.
4. Із дисертаційної роботи незрозуміло: розподіл кількості зерен за розмірами було отримано тільки для однієї ділянки поверхні сплавів, чи отриманий результат (рис.3.18 та 3.19) є результатом усереднення по декількох різних ділянках.
5. На ст.65 вказується, що кінетичні залежності на рис.3.6-3.8 вказують на перший

порядок реакції утворення нанокристалів α -Fe. Проте не вказано на основі яких даних було встановлено формування саме цієї нанокристалічної фази.

6. У таблицях 3.1 - 3.4, 3.9, 3.10, 3.16-3.19, 3.21-3.23, 3.25-3.27 не вказані похибки отриманих величин. З іншого боку результати у таблицях 3.11, 3.12 та 3.13 наведені з надлишковою точністю, незважаючи на задекларовану у підписах похибку $\pm 5\%$.

7. Дисертація написана та оформлена на хорошому рівні, однак зустрічаються деякі термінологічні та стилістичні описки. Наприклад, по тексту дисертації зустрічається позначення температури як у Кельвінах, так і у градусах Цельсія. На ст.4 потрібно вказувати “зміна ентропії”, а не “ентропія”. Необхідно писати, що у аморфній структурі відсутня “трансляційна симетрія”, а не “комірка” (на ст. 15). На ст.25 замість “Антикорозійна тривкість” краще вживати “Корозійна стійкість”. Рисунок 1.4 містить похибки масштабу висот поверхні аморфного сплаву.

Висловлені зауваження жодним чином не впливають на загальний високий науковий рівень дисертаційної роботи, новизну і достовірність висновків та її практичну цінність.

Загальна оцінка роботи. Загалом, дисертаційна робота Данилюк Марії-Олени Михайлівни є серйозним науковим дослідженням, яке присвячене з'ясуванню впливу складу, морфології поверхні та термічної обробки на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Re}_2$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$).

Успішне вирішення поставленої в роботі мети та завдань дослідження стало можливим завдяки комплексному підходу з використанням цілого ряду експериментальних методів. Отримані результати та зроблені висновки є логічними, взаємоузгодженими та можуть бути використані для розширення області застосування та покращення експлуатаційних характеристик АМС на основі Fe.

Результати роботи повною мірою викладені в 6 статтях, опублікованих в періодичних фахових виданнях, та 13 тезах профільних наукових конференцій різного рівня. За темою дисертації отримано патент України на винахід. Автореферат повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота “Вплив складу та морфології поверхні на фізико-хімічні властивості аморфних сплавів систем $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Re}_2$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$)” як за обсягом проведених досліджень, їх актуальністю та практичною значимістю, так і за рівнем інтерпретації, аналізу та узагальнення отриманих результатів і зроблених висновків, повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ №567 від 24.07.2013 р. зі змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 656

від 19.08.2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р.”, а її автор *Даниляк Марія-Олена Михайлівна* заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент
доцент кафедри фізичної хімії
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка, д.х.н., доцент

Роїк О.С.

20 травня 2019 року

Підпис д.х.н., доцента Роїка О.С. засвідчую
Вчений секретар науково-дослідної частини
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка, к.ф.н., доцент

Караульна Н.В.

