



ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Гусевика Павла Сергійовича
“Особливості наднерівноважного твердіння систем
метал-метал з розплаву і пари”,
поданої на здобуття вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла

1. Актуальність теми

Одним із важливих напрямків розвитку фізики твердого тіла, зокрема фізики метастабільного стану, є розробка нових способів одержання металів і сплавів із високонерівноважною структурою. Властивості таких сплавів у першу чергу визначаються умовами твердіння, а цілеспрямований вплив на структуро- і фазоутворення вимагає розуміння загальних закономірностей і механізмів нерівноважного твердіння. У роботі, що рецензується, розглядаються важливі питання, пов'язані з вивченням впливу кінетичних факторів на процеси твердіння при надшвидких охолодженнях сплавів з рідини чи пару.

Визначення фазового складу напилених з однокомпонентних мішеней зразків Mn, Bi, Ni і Mo, отриманих при надшвидкому охолодженні з пароподібного стану, температурних інтервалів стійкості метастабільних фаз, а також встановлення закономірностей: умови осадження - структура - властивості, є важливою задачею для подальшого застосування отриманих даних при прогнозуванні і поясненні механізмів процесів фазоутворення в сплавах багатоконпонентних систем. Значна увага в роботі приділена магнітожорстким матеріалам, які виготовляються в нерівноважних умовах загартуванням з рідкого або пароподібного станів, з метою підвищення коерцитивної сили і магнітної енергії шляхом подрібнення доменної структури і створення тонких діамагнітних прошарків між доменами. Обмеженість експериментальних даних і теоретичних обґрунтувань у науковій літературі щодо означень питань вказує на актуальність дисертаційної роботи.

2. Зміст роботи, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій.

Автором виконана досить трудомістка експериментальна робота із залученням можливостей методів структурного контролю та вимірювання фізичних характеристик металевих сплавів, що підкреслює достовірність поданого наукового матеріалу.

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і переліку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 135 сторінок, у тому 122 сторінки основного тексту, 52 рисунка, 22 таблиці, список використаних джерел зі 136 найменувань.

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, наведено дані щодо апробації результатів і особистий внесок здобувача.

У першому розділі докладно розглянуто методи отримання плівкових структур осадженням з пари. Проведено порівняльний аналіз методів та відмічено основні закономірності структуроутворення при використанні того чи іншого методу. Значну увагу приділено описанню методів іонного розпилення, зазначено основні параметри, які впливають на процеси осадження, наголошено, що для підвищення ефективності розпилення плівок використовується обладнання з додатковою термоємністю електронів. Досить докладно розглянуто також методи гартування з рідкого стану. Деяка менша увага приділена описанню саме структури та властивостей тонких плівок, одержаних різними методами, хоча вказано основні фактори, що впливають на них: природа підкладки, температура підкладки, швидкість осадження, товщина осадженого шару, кут падіння часток, що осаджуються, тиск та природа газового середовища. На основі узагальнення літературних даних обґрунтовано актуальність роботи, сформульовану основну мету роботи та задачі, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети.

Другий розділ містить детальний опис об'єктів дослідження та обґрунтування вибору компонентів мішені при іонно-плазмовому напиленні, що узгоджується з метою та завданнями роботи. Наведено схему оригінального блоку для прискорення іонів та пояснено переваги і необхідність його використання при отриманні тонких плівок. Середні значення товщини отриманих плівок визначалися за допомогою відомого методу зважування підкладки до- та після напилення. Структура плівок та зміни розмірів структурних складових досліджувалася методом трансмісійної електронної мікроскопії.

Отримання плівок гартуванням з рідкого стану здійснювалося методом пострілу краплі розплаву на внутрішню поверхню мідного циліндра, частота обертання якого складала 7500 об/хв.

Фазовий склад об'єктів дослідження визначався рентгенографічно з використанням камери РКД. Температурна стабільність на температурна залежність фазового складу плівок визначалися методом вимірювання електроопору при неперервному нагріві зразків. Розрахунок енергії активації фазових перетворень здійснювався методом Кіссенджера. Магнітні властивості плівок досліджувалися за допомогою вібраційного магнітометра з максимальною напруженістю магнітного поля близько 250 кА/м.

Використання комплексу відомих методів для дослідження структури та магнітних властивостей плівок свідчить про достовірність представлених результатів та компетентність автора.

У *третьому розділі* представлено матеріали досліджень процесів фазоутворення та властивості швидко загартованих зразків металів Mn, Bi, Ni та Mo.

Автор стверджує, що при гартуванні з пару формуються нанокристалічні двофазні плівки (нерівноважна фаза β -Mn та оксид MnO_2). Зміна умов утворення плівки (гартування з рідкого стану) приводить в залежності від швидкості охолодження розплаву або до формування однофазних плівок (нерівноважна фаза γ -Mn), або двофазних (α -Mn та γ -Mn). Проведено резистометричні дослідження, за допомогою яких пояснюється отримана структура плівок.

При отриманні методом осадження з пару тонких плівок вісмуту встановлено, що підвищення енергії атомів, які осаджуються на підкладку, приводить до формування трифазної структури (Vi з ромбоєдричною граткою, нерівноважна фаза Vi з кубічною ОЦК граткою та фаза α - Vi_2O_3). Підкреслено, що вісмут з кубічною граткою до цього отримувався лише за умов високого тиску. Формування нерівноважної кубічної фази пояснено підвищенням рівня механічних напружень внаслідок зростання енергії атомів, що осаджувалися. Показано, що наявність фази α - Vi_2O_3 є причиною проявлення гістерезисних властивостей в напилених плівках.

Дослідження структури нікелевих плівок, отриманих методом іонно-плазмового напилення, дозволили отримати разом із нанокристалічною фазою β -Ni також метастабільну фазу α -Ni, яка має ГЦУ гратку.

При вивченні процесів структуроутворення в осаджених з пару молібденових плівках відсутність у структурі плівок фази MoO_2 пояснено нерівноважними умовами, обумовленими низьким тиском робочого газу, та, відповідно, високою енергією атомів, що осаджувалися.

Четвертий розділ присвячено дослідженню структури та властивостей багатоконпонентних сплавів, отриманих у високо-нерівноважних умовах.

Розглянуто вплив нерівноважних умов іонно-плазмового напилення та додання бар'єрних компонентів - хрому, вольфраму та молібдену - на температурну стабільність плівок. Показано, що зі зростанням енергії атомів, які осаджуються на підкладку, енергія активації фазових переходів підвищується у 2...3 рази.

При дослідженні гістерезисних властивостей плівок системи Mn-Vi встановлено, що проявлення цих властивостей обумовлено різними причинами в залежності від методу отримання. Так, у напилених плівках головною причиною є наявність фази α - Vi_2O_3 , а у загартованих з рідкого стану – проміжної фази α -MnVi. При цьому показано, що ГРС-плівки цієї системи мають досить високі магнітожорсткі характеристики, які обумовлені особливістю структури: дисперсні частки феромагнітної фази оточені діамагнітним прошарком, що значною мірою затрудняє процеси перемагнічування.

Магнітожорсткі властивості плівок досліджувалися також на сплавах системи Fe-Pt. Було виявлено, що термічна обробка бінарних плівок приводить до потрійного підвищення коерцитивної сили. У випадку ж легування цього сплаву ванадієм коерцитивна сила плівок зростала у 5 разів.

У п'ятому розділі розглянуто фазовий склад та структуру квазікристалічних сплавів на основі алюмінію. Виявлено, що при осадженні з пару в системах Al-Cu-Co та Al-Ni-Co можуть формуватися квазікристалічні декагональні фази з ротаційною віссю симетрії десятого порядку. Автор стверджує, що порівняно невисокі значення електроопору в отриманих зразках свідчать про наявність у структурі плівок кристалічної фази.

Коротке феноменологічне описання досліджень структури та температурної залежності електроопору осаджених плівок системи Al-Cu-Fe дозволило авторові стверджувати, що при нагріванні таких плівок різке підвищення електричного опору при температурі фазового переходу дозволяє створювати композиції квазікристалічних та кристалічних фаз з низьким значенням термічного коефіцієнта опору та широким інтервалом значень електричного опору.

Загальні висновки по дисертаційній роботі відображають одержані автором результати, розкривають її наукову та практичну значимість.

Серед основних наукових результатів, одержаних в роботі, слід відмітити наступні.

1. Вперше за допомогою іонно-плазмового напилення плівок нікелю разом з нанокристалічною ГЦК фазою β -Ni отримана метастабільна фаза α -Ni з гексагональною щільноупакованою ґраткою та визначені умови її формування.
2. Показано, що гістерезисні властивості у напилених плівках системи Mn-Vi обумовлені наявністю фази α -Vi₂O₃, а у плівках, загартованих з рідкого стану, – наявністю проміжної фази α -MnVi.
3. Встановлено, що при високонестабільних умовах структуроутворення, які реалізуються при осадженні з пару чистого марганцю, формується метастабільна фаза β -Mn. Зниження швидкості охолодження при отриманні плівок гартуванням з розплаву приводить або до формування нерівноважної фази γ -Mn ($v_{ox} = 5 \cdot 10^7$ K/c), або до формування двофазної структури, яка складається з фаз α -Mn та γ -Mn ($v_{ox} = 5 \cdot 10^6$ K/c).
4. Доведено, що підвищення енергії атомів, які осаджуються, спричиняє формування метастабільної ОЦК фази Vi, яка до цього була стабілізованою лише в умовах високого тиску.

3. Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій.

Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій забезпечуються використанням загальновідомих експериментальних методів досліджень – рентгенівського, електронномікроскопічного, магнітометричного та вимірювання електричного опору. Результати, наведені в дисертаційній роботі, в основному узгоджуються з існуючими загальноприйнятими базовими положеннями фізики твердого тіла та даними, наведеними у науковій літературі. Висновки не суперечать один одному і відповідають сучасним науковим уявленням.

4. Повнота відображення в опублікованих роботах наукових положень, висновків та результатів

Результати дисертаційної роботи, сформульовані в ній висновки, висвітлені в 7 статтях у провідних фахових наукових виданнях України та інших країн (з них 2 статті входять до науко-метричної бази Scopus), численних збірниках праць конференцій. Публікації відтворюють основний зміст дисертації, об'єм і характер досліджень. Робота апробована на багатьох міжнародних наукових форумах.

5. Рекомендації по використанню результатів дисертації

Зважаючи на наукову та практичну значимість дисертації, її результати можуть бути використані у наукових установах і навчальних закладах України, які займаються дослідженнями процесів структуроутворення металевих сплавів у нерівноважних умовах, зокрема, в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова, Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича, Київському національному університеті ім. Тараса Шевченка, НТУ «Київський політехнічний інститут», Дніпропетровському національному університеті ім. Олеся Гончара, Запорізькому національному університеті, а також у навчальному процесі при підготовці студентів і аспірантів відповідних спеціальностей.

6. Зауваження до змісту та тексту дисертації та автореферату

Незважаючи на сукупність оригінальних і важливих результатів у опонента є ряд зауважень і побажань.

1. Робота присвячена дослідженням структури і властивостей металевих сплавів, отриманих у високонерівноважних умовах твердіння. Проте в літературному огляді описано, в основному, методи отримання сплавів. Структурні ж особливості та властивості сплавів описано лише в загальних рисах.

2. Фазовий склад плівок марганцю, отриманих іонно-плазмовим напиленням, являв собою суміш трьох фаз: β -Mn, MnO₂, та MnO. Незрозумілою є причина формування такої кількості окислів. Окрім того, автор приводить значення параметрів орторомбічної ґратки фази MnO₂. При цьому не зазначається ні як вони визначалися, ні причину необхідності визначення параметрів ґратки саме цієї фази. Значні сумніви викликають також розміри структурних складових фази β -Mn ($L \sim 7,4$ нм). За наведеними фотометрованими даними дебаєграм з такою точністю за формулою Селякова-Шеррера визначити розміри областей когерентного розсіювання неможливо. Крім того, автор зовсім не бере до уваги можливість радіального розширення ліній на рентгенограмах внаслідок виникаючих гартівних напружень, на які вказується у цій же роботі.

3. Автор стверджує, що в процесі гартування з рідкого стану при кімнатній температурі фіксується фаза γ -Mn з ГЦК ґраткою, параметр якої відрізняється від табличного на величину 0,0156 нм. Проте в літературі відомо, що існує тетрагональна модифікація цієї ГЦК-фази, з параметром,

близьким до отриманого авторами. Якість наведених рентгенограм не дає можливості підтвердити висновок автора, а пояснення щодо зменшення параметра ґратки аж на 0,0156 нм ґартівними вакансіями є принаймні некоректним, оскільки нічим не підтверджується.

4. Зовсім незрозумілим є наявність розділу п'ять, який викладено на п'яти сторінках. При цьому на наведеній неякісній рентгенограмі (рис. 5.1) дифракційні максимуми не ідентифіковані і рентгеноаморфної складової явно не спостерігається, хоча автор на цьому наголошує. Однак це не завадило автору порахувати і області когерентного розсіювання, зробити висновок про те, що зміщення положення ліній свідчить про перебудову хімічного складу D-фази і дифузійний перерозподіл компонентів між D-фазою і матрицею сплаву. Що саме вважається матрицею цього сплаву також не зрозуміло.

5. Пункт 5.1 містить лише одну неописану фотографію мікроструктури. Автор же посилається на дані рентгеноструктурного аналізу і вимірювання електроопору, використовуючи цифрові показники. Проте жодних експериментальних результатів не приводить, тобто загальний висновок 7 роботи нічим не підтверджено.

6. Робота не містить теоретичної частини, яка була б пов'язана чи з моделюванням процесів структуроутворення, чи з теоретичними розрахунками. Автор просто використав відому модель розрахунків механічних напружень у наближенні двошарової структури для напівпровідникових плівок, не пояснивши правомірність використання цієї моделі.

7. У опонента є зауваження щодо оформлення роботи, зокрема до оформлення рисунків. Наприклад, рисунок 2.2 відсутній взагалі, якість рентгенограм на рисунках 4.9, 4.14 дуже низька і провести фазовий аналіз за такими даними практично неможливо, зустрічаються неякісні фотографії мікроструктур (наприклад, рис. 3.10), а рисунки 4.22 та 4.23 взагалі не зрозуміло для чого представлено, оскільки ні розшифровки електронограм, ні структурних складових мікроструктури не приведено.

7. Висновок

Приведені зауваження, зважаючи на кваліфікаційний характер роботи, не зменшують у цілому цінності отриманих результатів. Робота є завершеним науковим дослідженням і містить результати, які є важливими для фізики твердого тіла. Автореферат адекватно відображає зміст дисертації і наукових праць, зазначених у посиланнях. Матеріали рецензованої дисертаційної роботи є новими й оригінальними.

Усе сказане вище дає підстави вважати, що дисертаційна робота Гусевика П.С. "Особливості наднерівноважного твердіння систем метал-метал з розплавом і парами" задовольняє вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 зі змінами, затвердженими Постановами кабінету міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30

грудня 2015 року, які пред'являються до кандидатських дисертацій, а її автор – Гусевик Павло Сергійович – заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент
завідувач кафедри фізики металів
Запорізького національного
університету МОН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор



В.В.Гіржон

Вчений секретар

В.П.Снежко

ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
Запорізький національний
університет