

ВІДГУК



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

Останнім часом в сферу виробництва металевих сплавів широко впроваджуються методи гартування з рідкого та пароподібного станів, до яких відносять отримання швидкоохолоджених гранул і порошків, рідку прокатку, лазерне глазурування, отримання литого мікродроту у скляній ізоляції, а також нанесення іонно-плазмових та інших видів покриттів. Процеси кристалізації, які відбуваються в нерівноважних умовах, супроводжуються формуванням перенасичених твердих розчинів, метастабільних кристалічних фаз, нанокристалічних і аморфних фаз з унікальними комплексами фізико-хімічних властивостей.

Цілеспрямований вплив на процеси структуро- і фазоутворення, а отже, і властивості металевих матеріалів, вимагає чіткого розуміння закономірностей нерівноважної кристалізації. Тому найбільш актуальними задачами в плані розробки нових технологій отримання та практичного застосування швидкозагартованих матеріалів є з'ясування механізмів кристалізації розплавів під час швидкого охолодження з рідини та пари, визначення структури і фазового складу зразків, а також дослідження цих характеристик після нагріву за різними режимами.

Дисертаційна робота, що надійшла на рецензію, складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і переліку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 135 сторінок, у тому числі основний текст, що займає 122 сторінки, 52 рисунка, 22 таблиці і список використаних джерел із 136 найменувань.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульовано мету і задачі роботи, визначено наукову новизну, практичне значення та особистий внесок здобувача, а також наведено дані щодо апробації матеріалів дисертаційної роботи та публікацій за темою досліджень.

В першому розділі наведено огляд літературних даних, де узагальнено відомості про фізичні методи отримання плівкових зразків у рівноважному та нерівноважному станах, а також розглянуто технологічні параметри, які впливають на фазовий склад та структуру плівок. Обговорено основні переваги та вади кожного методу. Узагальнено літературні дані стосовно структури та фізичних властивостей металевих сплавів, отриманих при швидкому охолодженні з рідини та пари методом іонно-плазмового напилювання. Наведені приклади галузей практичного використання отриманих функціональних матеріалів. Виконано порівняльний аналіз структури та властивостей об'ємних та тонкоплівкових зразків, а також досліджено вплив розмірних ефектів на структуру та фізичні властивості плівок, отриманих методом напилювання.

У другому розділі дисертаційної роботи наведено методики швидкого охолодження сплавів з рідкого та пароподібного стану, а також методи подальшого дослідження отриманих зразків. Зразки отримували методами трьохелектродного іонно-плазмового напилювання та гартування з рідкого стану. Товщину плівкових зразків визначали ваговим та радіочастотним методами. Фазовий склад зразків визначали за картинами рентгенівської дифракції, які отримували фотометодом із застосуванням камери Дебая і рентгенівського дифрактометра ДРОН. Структурні дослідження зразків здійснювали за допомогою методу електронної мікроскопії з використанням трансмісійного електронного мікроскопу (ТЕМ) і растрового електронного мікроскопу (РЕМ). Температурні інтервали фазових перетворень, а також енергію активації цих процесів визначали побудовою температурних залежностей електроопору плівок при нагріві та їх подальшою обробкою. Дослідження магнітних властивостей проводили на вібраційному

магнітометрі шляхом порівняння сигналів від плівки та зразка чистого Fe з відомою індукцією насичення та залишковою індукцією.

Третій розділ присвячено дослідженню фазового складу та фізичних властивостей напилених плівок Mn, Bi, Ni, Mo та загартованих з рідкого стану зразків Mn. За допомогою рентенофазового аналізу встановлено, що в залежності від швидкості охолодження можливе формування різних метастабільних модифікацій Mn. Так, при швидкості гартування зразків $\sim 5 \cdot 10^7$ K/c утворюється метастабільна фаза γ -Mn, а при зменшенні швидкості до $5 \cdot 10^6$ K/c – суміш двох модифікацій α -Mn та γ -Mn, що пояснюється автором різною швидкістю охолодження контактної та вільної поверхні зразків. У напилених плівках Mn, отриманих при швидкостях охолодження $\sim 10^{12}$ – 10^{14} K/c, внаслідок нагріву плівки в процесі напилення формується метастабільна нанокристалічна фаза β -Mn. Розрахунками механічних напружень у плівках Bi встановлено, що збільшення енергії атомів, які осідають на підкладку, з ~ 20 до 200 eV, призводить до відтворення умов формування фази високого тиску ОЦК-Bi. Цей ефект пояснено різким зростанням механічних напружень до 0,1 – 0,4 МН/м². Виявлено, що формування фази α -Bi₂O₃, яка характеризується магнітним впорядкуванням, сприяє виникненню гістерезисних властивостей у швидкоохолоджених зразках.

Показано, що у плівках Ni, отриманих методом іонно-плазмового напилювання, фіксується метастабільна ГПУ-модифікація. Встановлено, що стабілізація ГПУ-Ni при кімнатній температурі зумовлена зменшенням енергії атомів, які осідають на підкладку, а збільшення енергії атомів вище ~ 20 eV приводить до нагріву плівки і розпаду цієї фази.

В четвертому розділі виконано аналіз фазового складу та фізичних властивостей сплавів подвійних металевих систем на основі компонентів, досліджених у третьому розділі дисертаційної роботи. Показано, що збільшення енергії активації початку фазових перетворень у 2-3 рази для напилених плівок систем Mn-Bi та Ni-Bi зумовлено впливом бар'єрних

компонентів Сг та W. На збільшення рівня енергії активації впливає також зростання енергії атомів, які осідають на підкладку, з ~ 20 до ~ 100 еВ. Це, як зазначає автор, приводить до підвищення температури плівки при напилюванні та формування більш рівноважної структури. Виявлено, що структура швидкозагартованих з рідкого стану зразків системи MnBi складається з діамагнітної матриці Bi з наномасштабними включеннями феромагнітної фази α -MnBi. Така будова зразків гарантує високі магнітотверді характеристики ($H_c \sim 400$ кА/м). Схожий ефект спостерігається також у плівках системи Fe-Bi-Pt, де феромагнітна нанокристалічна фаза FePt знаходиться у діамагнітній матриці Bi.

У п'ятому розділі наведено результати досліджень потрійних систем на основі Al, у яких методом іонно-плазмового напилювання отримані квазікристалічні фази.

Встановлено, що структура плівкових зразків складів $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ та $Al_{69}Ni_{15}Co_{16}$ у початковому стані представлена сумішшю рентгеноаморфних фаз з незначною кількістю квазікристалічної складової. На дифракційних картинах плівок, нагрітих до 920 K, спостерігається суттєве зміщення інтерференційних максимумів, яке свідчить про зміну хімічного складу квазікристалічної декагональної D-фази, а також про дифузійний перерозподіл компонентів між цією фазою та матрицею. Помічено, що плівки системи $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, отримані в нерівноважних умовах методом іонно-плазмового напилювання, після нагріву характеризуються різким збільшенням електроопору (до $\sim 6 \times 10^7$ Ом/кв) та збереженням прецизійних значень температурного коефіцієнту електроопору, що, на думку автора, пояснюється порушенням періодичності структури внаслідок утворення квазікристалічної фази.

Після оригінальних розділів наведено 7 загальних висновків, які відображають усі найбільш значущі результати роботи.

Дисертація виконана на достатньо високому науково-професійному рівні та відповідає критеріям наукової новизни та практичної цінності.

Ступінь новизни виконаних у дисертаційній роботі П.С. Гусевика досліджень визначається тим, що багато результатів отримано автором уперше. Зокрема, вперше встановлено, що збільшення енергії атомів від ~ 20 до ~ 200 еВ при напилюванні плівок Ві приводить до формування метастабільної фази високого тиску ОЦК-Ві, яке відбувається внаслідок росту рівня механічних напружень у зразках. Показано, що отримані плівки виявляють гістерезисні властивості, а коерцитивна сила зразків у початковому стані сягає $H_c \sim 15$ кА/м внаслідок формування фази α - Bi_2O_3 , яка характеризується магнітним впорядкуванням. Вперше методом іонно-плазмового напилювання плівок Ні отримано метастабільну ГПУ-модифікацію. Встановлено, що стабілізація фази ГПУ-Ні при кімнатній температурі зумовлена зменшенням енергії атомів, які осідають на підкладку, а збільшення енергії атомів вище ~ 20 еВ приводить до нагріву плівки і розпаду метастабільної фази. Визначено оптимальні температури та режими термообробки напилених плівок MnBi , які дозволяють досягти збільшення коерцитивної сили з 2 до 32 кА/м. Для зразків, отриманих методом гартування з рідкого стану, цей параметр змінюється від 10 до 400 кА/м залежно від вмісту Ві та досягає максимуму у ГРС-зразках $\text{Mn}_{48}\text{Bi}_{52}$.

Результати експериментальних досліджень зразків системи Mn-Bi , отриманих методами гартування з розплаву та пари, можуть бути використані при розробці функціональних матеріалів з високими магнітотвердими характеристиками та підвищеною термічною стійкістю структури. Такі матеріали можуть знайти своє подальше застосування у якості магнітних носіїв інформації з високою щільністю запису.

Поряд з відзначеними вище численними достоїнствами роботи, дисертаційна робота Гусевика П.С. має деякі недоліки, обговорення яких передбачене процедурою захисту і буде корисним для автора. До важливіших зауважень опонента відносяться наступні:

1. На с. 7 дисертації проголошується, що метою роботи є встановлення закономірностей процесів фазоутворення ... у нерівноважних умовах

швидкого охолодження з рідини або пари. На моє розуміння закономірність – це або отримана обробкою масивів експериментальних даних деяка емпірична залежність, що дозволяє оцінювати умови виготовлення матеріалів з певними структурами та властивостями, або результат теоретичного аналізу явища, що досліджується, або відповідна математична модель, адекватність якої доведено встановленими кореляціями між сукупністю змінних параметрів та шуканими характеристиками. Нажаль, перелічені вище або будь-які інші ознаки встановлених закономірностей в роботі відсутні.

2. Використаний в роботі спосіб подання результатів рентгенофазового аналізу у вигляді експериментальних дифракційних картин, отриманих мікрофотометричною обробкою дебаєграм, на яких символами відмічені координати максимумів інтенсивності для різних складових гетерофазних структур, що фіксуються у іонно-плазмових покриттях, на мою думку, не є оптимальним. По-перше, він вносить у дифракційні картини додаткові шуми на рівні фону, що знижує якість та інформативність рисунків (наприклад, рис. 4.9 на с. 89, рис. 4.13 на с. 94, рис. 4.14 на с. 95 та ін.), а по-друге, не дозволяє виділити із загального дифракційного спектра кількісні дані (міжплощинні відстані, індекси інтерференції, відносні інтенсивності максимумів), які відповідають окремим фазам.

3. Для проведення порівняльного аналізу особливостей структуроутворення матеріалів, отриманих методами гартування з рідкого стану та іонно-плазмового напилювання, необхідно мати чіткі уявлення відносно механізмів твердіння розплавів та утворювання кристалічної фази при осаджуванні потоків атомів на підкладці. Процеси нерівноважної кристалізації розплавів зазвичай описують з використанням формалізму класичної теорії гомогенного зародження та нормального росту кристалів, пристосовуючи цю модель до умов швидкого охолодження шарів розплаву на теплопровідній підкладці. Механізм формування іонно-плазмових покриттів

є зовсім іншим. Він має залежати не тільки від режимів роботи установки УРМЗ 279-014, але й від природи, властивостей, структури та якості підготовки робочої поверхні підкладки. На жаль, в роботі ці важливі аспекти процесу нанесення покриттів не аналізуються.

4. На с. 44 наведені дані щодо змінення кристалічної будови марганцю з підвищенням температури при атмосферному тиску. Згідно з цими даними Мп має 4 поліморфні (алотропічні) модифікації, три з яких (α , β та δ -Мп) характеризуються ОЦК-решіткою з різними періодами: $a_{\alpha} = 0,8913$ нм; $a_{\beta} = 0,6312$ нм; $a_{\delta} = 0,3081$ нм. Ця інформація суперечить, по-перше, довідковим даним [Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. – М.: Металлургия, 1980, 447 с.], а, по-друге, результатам ідентифікації фазового складу плівок марганцю на рис. 3.2, на якому для β -Мп наведені індекси інтерференції, що не є характерним для ОЦК-решітки.

5. В процесі досліджень електрофізичних властивостей напилених плівок металів та сплавів отримані залежності від температури нагрівання відносного електроопору R/R_0 . Як свідчить з рисунків 3.3 та 3.16, для плівок Мп та Мо, які є типовими металами, у вихідному стані спостерігається негативний температурний коефіцієнт електроопору, у той час як для плівок Ні (рис. 3.12) та сплавів системи Fe-Pt (рис. 4.24) цей коефіцієнт має позитивний знак. Хотілося б почути пояснення автора з приводу специфічної поведінки залежностей $R/R_0(T)$ для різних металевих матеріалів.

6. Приведені рисунки мікроструктури напилених плівок у деяких випадках мають погану якість, крім того на самих рисунках не зазначені виявлені фази;

7. У експериментальних розділах вказані значення розмірів областей когерентного розсіювання, але не приведена похибка вимірювань, слід зазначити, що використана формула Селякова-Шеррера, в даному випадку, дає лише приблизні значення;

8. У тексті дисертації зустрічаються фізичні величини зазначені в несистемних одиницях вимірювання, наприклад, на сторінці 59 значення

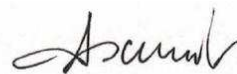
атомного потоку речовини γ містить у якості одиниць вимірювання хвилини та сантиметри, крім того енергія активації початку фазових переходів зазначена у кельвінах.

Вказані зауваження не впливають на основні висновки та результати дисертації та не зменшують наукове значення, актуальність і високий науковий рівень роботи. В цілому дисертацію можна характеризувати як цілісне, закінчене та самостійне наукове дослідження із чіткою структурою та логічним викладенням матеріалу.

Автореферат дисертації повно і адекватно відбиває її структуру, зміст і висновки.

З урахуванням актуальності, новизни, а також фундаментального та практичного значення результатів вважаю, що дисертаційна робота Гусевика П.С. «Особливості наднерівноважного твердіння систем метал-метал з розплаву і пари» повністю задовольняє вимоги «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р., які пред'являються до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач кафедри
фізики конденсованого стану,
Дніпродзержинського державного
технічного університету МОН України
доктор фізико-математичних наук,
професор



О.Б. Лисенко

Учений секретар ДДТУ



Л.М. Сорокіна