

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
ЗАГОРУЛЬКО Ірини Вікторівни
“ФОРМУВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ КРИСТАЛІЧНИХ, УМОВНО ТА
ІСТИННО АМОΡФНИХ СТРУКТУР ПРИ ШВИДКОМУ
ОХОЛОДЖЕННІ РОЗПЛАВІВ”,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Нерівноважні умови твердіння розплавів і подальша термообробка в значній мірі зумовлюють структуроутворення і фізичні властивості отриманих матеріалів. Особливо це стосується охолодження розплавів зі швидкостями 10^5 - 10^8 К/с, при яких можуть формуватися нанокристалічні і аморфні стани (метод гартування з рідкого стану- ГРС). Цей метод в останні десятиліття широко розвивається і впроваджується в усьому світі, оскільки ГРС-матеріали володіють низкою унікальних, поліпшених фізико-хімічних характеристик. Тому, без сумніву, напрямок теоретичних і експериментальних досліджень, обраний Загорулько І.В. при виконанні дисертаційної роботи, є актуальним в сучасних умовах як для подальшого розвитку теоретичних уявлень щодо механізмів формування нерівноважних станів, так і для практичного використання аморфних і нанокристалічних зразків. Проте, незважаючи на велику кількість і високий рівень досліджень, що проводяться в означеному науковому напрямі, низка проблем, які стосуються особливостей наднерівноважної кристалізації з розплаву, утворення різних метастабільних станів, поки ще залишається невирішеною і знаходиться в центрі уваги спеціалістів.

Основний зміст і мета роботи складаються у встановленні: механізмів процесу формування структурних станів в аморфних сплавах, кінетичних факторів зародження і росту наночастинок. До невирішених проблем також відноситься обмеженість експериментальних даних і теоретичних тлумачень, що стосуються особливостей кристалізації розплавів з утворенням однофазних та/або гетерофазних структур з розмірами кристалів до 100 нм. Зберігається актуальність створення математичних моделей конкурентної кристалізації фаз, проведення відповідних розрахунків і порівняння результатів розрахункового аналізу з експериментальними даними. Мало уваги у сучасній літературі приділено питанню принципової можливості отримання істинно аморфних структур (АС), які повністю позбавлені включень кристалічної фази. На с.21 дисертації у частині наукової новизни йдеться про розрахункові умови повного пригнічення процесу кристалізації. На мій погляд - це ще **дискусійний момент**, оскільки на даний час сучасна техніка не дозволяє робити висновки щодо 100% можливості відсутності у продуктах надшвидкого гартування гартівних зародків.

Постановка і мета роботи логічно впливають із кваліфіковано зробленого на великому фактичному матеріалі **літературного огляду “ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ СПЛАВІВ ПРИ ГАРТУВАННІ З РІДКОГО СТАНУ І НАГРІВУ МЕТАЛЕВИХ СТЕКОЛ”**, в якому критично розглянуті наявні кінетичні і термодинамічні критерії аморфізації і нанокристалізації, наведені встановлені і запропоновані залежності швидкостей зародження і росту зародків в аморфній матриці, типи реакцій при кристалізації аморфної фази, механізми затримання росту наночастинок. Проаналізовано можливі фактори, які можуть впливати на густину зародження наночастинок, критично розглянуті топологічні та фізико-хімічні особливості нерівноважної кристалізації, відмічені переваги і недоліки кожного із розроблених розрахункових методів і моделей. Зроблено висновок щодо необхідності подальшого дослідження механізму кристалізації аморфних зразків з використанням модернізованого рівняння для опису кристалізації за участю декількох конкуруючих фаз. **Літературний огляд, як і вся дисертація, написані доступною науковою мовою, добре вичитані.** У кінці цього розділу зроблено висновок щодо необхідності і важливості подальшого дослідження умов формування метастабільних станів і напрямків впровадження в практику швидкоохолоджених (ш.о.) аморфних і нанокристалічних матеріалів.

У **другому розділі “ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ”** автор на основі великого, критично переробленого літературного матеріалу кваліфіковано обґрунтував вибір металів і сплавів для теоретичних і експериментальних досліджень. Додатковими факторами вибору зразків слугували їх схильність до аморфізації і підвищені литтєві характеристики. В розділі наведені детальні описи приготування та дослідження ГРС-зразків з використанням сучасної апаратури: фазовий склад вивчали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 у монохроматизованому $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінюванні, термічну стійкість структури - при неперервному нагріванні комбінацією методів вимірювання питомого електроопору, диференціальної скануючої калориметрії та рентгенофазового аналізу; резистометричні дослідження - чотирьохзондовим потенціометричним методом. Металографічні дослідження проводилися на оптичному мікроскопі НЕОРНОТ-32. Структура швидкоохолоджених фольг вивчалась на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106і. Термічний аналіз проводили на приладі «Netzsch DSC 404 F1 Pegasus» у відділі кристалізації Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Методика досліджень подібних швидкоохолоджених зразків прийнята у світовій практиці, що дозволяє порівнювати отримані у роботі результати з літературними даними. Експерименти у роботі виконані на **високому методичному рівні.**

В якості побажання слід відмітити, що маючи на увазі похибку у визначенні електроопору плівкових зразків внаслідок деякої змінності у

товщині плівок, було би більш правильним використання відносного значення електроопору, нормованого до його значення при кімнатній температурі.

Зауваження до розділу:

1) в якості базового рівняння в модельних розрахунках наведено формулу 2.11. Звідки вона взята? Далі, автор кінетику кристалізації обчислював за допомогою розробленого модернізованого рівняння. Корисно було би провести порівняння результатів, які отримані рівнянням (2.11), і класичним рівнянням кристалізації Колмогорова.

2) на с.65 автор оперує припущенням однаковості кристалізації обох фаз. Наскільки правомочне в дійсності це припущення? Не зовсім зрозумілий механізм послідовності кристалізації α -фази: всередині її - сферичне ядро, а ззовні - оболонка зі складної метастабільної μ -фази лантану. Автор припускає, що формування μ -фази - це наслідок насиченості кристала тільки дефектами впакування, які обумовлені швидкістю охолодження. На мій погляд, це неочевидно.

3) визначення ефективного коефіцієнту тепловіддачі (с.77) є дуже і дуже важкою експериментальною задачею, який може змінюватися в залежності від поточної температури плівки. Однак, у роботі труднощі його визначення не обговорюються і обрані теоретично визначені значення.

Розділ 3 “ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПРИ ГАРТУВАННІ З РІДКОГО СТАНУ СПЛАВІВ РЗМ + Ag”

У розділі теоретично і експериментально досліджені процеси ГРС і наступної термічної обробки на формування структури і метастабільних фаз у системі РЗМ-срібло. Показана можливість суттєвого розширення концентраційних інтервалів формування метастабільної ОЦК-фази вихідного складу, особливості її структурних параметрів в залежності від умов отримання: при гартуванні з рідини або при відпалі аморфної фази. Підкреслено, що процеси кристалізації ОЦК-фази в умовах ГРС відбуваються при глибоких переохолодженнях розплаву, які гарантують високі значення частоти зародкоутворення. Використовуючи модель неізотермічної кристалізації, автором запропоновано введення ефективних швидкостей зародження і росту кристалів. Показано, що процес зародкоутворення при нагріві є більш ефективним для приросту об'єма, що кристалізується, ніж при швидкому охолодженні. Автором запропоновано кінетику поліморфної кристалізації переохолодженого розплаву з утворенням метастабільної ОЦК-фази з широкою областю гомогенності. Логічно підкреслено, що перетворення, які відбуваються поблизу точки склування в умовах високої в'язкості, обумовлені процесами дифузійно-контрольованого росту і в значній мірі будуть пригнічені. Це, у свою чергу, дозволить керовано впливати на нанокристалізацію аморфних зразків. Викликає інтерес запропонований у моделі порівняльний аналіз механізмів кристалізації по сумарній площі

поверхонь кристалів. У розділі підтверджено послідовність перетворень з метастабільного до стабільного стану згідно критерію ступіней Оствальда.

Вперше встановлено, що поліморфна метастабільна ОЦК-фаза при нагріві ш.о. аморфних плівок більш дисперсна, ніж в умовах отримання її при ГРС, що може мати практичний вихід у нанокристалізаційній технології. Автором встановлена широка концентраційна область гомогенності метастабільної ОЦК-фази. У роботі побудовано кінетичну діаграму температура-час-перетворення (ТЧП), за допомогою якої з фізичної точки зору пояснені особливості поліморфної кристалізації метастабільної ОЦК-фази в умовах ГРС і нагрівання аморфної фази. Такі діаграми будуть корисними при дослідженнях і використаннях подібних аморфних систем.

Зауваження до розділу:

- 1) у роботі процес росту при нагріві АС розглядається, як обумовлений саме сферичними зародками, хоча їх ріст проходить в аморфному середовищі з великим рівнем напружень, виникаючих за рахунок спрямованого тепловідводу при ГРС. Вірогідно, у майбутньому варто при розрахунках розглядати і інші формоутворення зародження і росту зародків;
- 2) скоріш за все розміри гартівних зародків повинні описуватися саме розподілом Гаусса;
- 3) на рис.3.10 на кривій ДСК спостерігається максимум при 650К. Однак пояснень його появи у тексті немає;
- 4) не наведені дані щодо фазового складу швидкоохолоджених зразків з 40-50 ат.% срібла (с.84), хоча вони входили до отриманих складів.

У 4-му розділі “АНАЛІЗ КІНЕТИКИ КОНКУРЕНТНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ЛАНТАНА ПРИ ШВИДКОМУ ОХОЛОДЖЕННІ РОЗПЛАВУ”

У розділі розглянуті особливості поліморфної кристалізації лантану. Автором запропоновано модель процесу нерівноважної кристалізації лантану, згідно з якою в умовах ГРС в зародженні кристалів конкурують дві рівноважні модифікації з ОЦК (γ) та ГЦК (β) решітками. У подальшому на стадії росту деяка частина щільноупакованих центрів кристалізації зберігає базову решітку β -La, а інша їх частина зазнає політипного перетворення в метастабільну модифікацію (μ -La) з семишаровою гексагональною решіткою внаслідок накопичення та впорядкування дефектів упаковки. **Цей висновок викликає питання щодо саме механізму означеного перетворення.** Викликає інтерес наведені залежності термодинамічного стимулу кристалізації різних модифікацій лантану від зведеного переохолодження. Було виконано чисельний аналіз кінетики кристалізації тонких шарів розплаву лантану, результати якого показують суттєвий вплив товщини, а значить і швидкості охолодження, на

послідовність фазоутворення у кінцевому зразку лантана. До нових результатів можна віднести і оцінений ступінь метастабільності $\mu\text{-La}$ у 10 Дж/моль.

Зауваження до розділу:

1) як правило, при ГРС спостерігається поширення області твердих розчинів на основі чистих елементів, які, природньо, зміцнюють решітку основного металу. Виникає питання, чи спостерігалось формування твердого розчину на основі лантану і як це впливає на механічні властивості зразків?

2) на с.107 рівняння 4.2 - 4.4. для різних фаз мають однаковий вид, хоча тут присутні різні структури та різні об'єми. Чому ?

Розділ 5 “УМОВИ ПОВНОГО ПРИГНІЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАРОДЖЕННЯ І РОСТУ КРИСТАЛІВ В УМОВАХ ГРС”

Розділ присвячений розрахунковому аналізу схильності матеріалів до часткового та повного пригнічення кристалізації в умовах ГРС. Для металів і сплавів з різними рівнями склоутворюючої здатності обчислено значення параметрів l_c і ν_c , при яких фіксується типова для металевих стекол умовно аморфна структура, критичних значень товщини, зародження кристалів. Розрахунками показано, що в реальних умовах ГРС критерій повного пригнічення кристалізації $N_e^V < 1$ виконується лише для сплавів на основі Mg і Zr, які об'ємно аморфізуються та можуть бути отримані в істинно аморфному стані в шарах товщиною 10^{-5} і $5,5 \cdot 10^{-4}$ м. Встановлено, що основними факторами, які можуть сприяти схильності розплавів до повного пригнічення кристалізації, є відносно низькі ($\leq 10^{10} \dots 10^{18} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) значення стаціонарної частоти I_0^{max} утворення кристалічних зародків, а також відповідні переохолодження розплаву ΔT_r^{max} . Встановлено, що важливим показником схильності розплавів до повного пригнічення є чутливість кінетики зародження кристалів до динамічного режиму гартування з рідкого стану. Досягнуто задовільні кореляції результатів розрахункового аналізу з відповідними експериментальними оцінками, наведеними у літературі.

Зауваження до розділу:

- 1) наскільки точно на практиці можна користуватися швидкістю охолодження, яка при розрахунках складає, наприклад: $6,3 \cdot 10^9$ К/с, не знаючи дійсний коефіцієнт тепловіддачі для конкретного сплаву і даної температури?
- 2) викликає деякий сумнів розраховане зміщення положення графіків частоти зародкоутворення $I(\Delta T_r)$ в область менших переохолоджень тільки за рахунок значень нестационарної частоти зародження.
- 3) 4-й висновок у розділі - загальновідомий

За результатами зроблених досліджень і висновків виникають декілька **дискусійних моментів**, а саме:

1) у модельних розрахунках і теоріях структура виникаючих центрів кристалізації прийнята ідеальною, хоча реальна будова рідкого і аморфного стану не є однорідною. Наприклад, теоретично показано, що найменшою потенціальною енергією володіють ікосаедричні угруповання атомів;

2) кінетичний коефіцієнт кристалізації (залежність швидкості росту від пересичення) реально залежить від ступеню переохолодження на даний час кристалізації;

3) виникнення центрів кристалізації в аморфному сплаві пов'язане з неоднорідністю концентраційного розподілу компонентів, що повинно впливати на параметри зародкоутворення.

Ці **дискусійні моменти** в першу чергу потребують більш якісного обладнання, ніж є на сьогодні у світі, а також більш тонких методів вимірювання. Але без сумніву, отримані у дисертаційній роботі результати в подальшому будуть сприяти розв'язанню означених важливих, дискусійних моментів.

Слід сказати, що в тексті дисертації іноді зустрічаються помилки і описки: так, на сторінках 5 і 21 дисертації “політипічне” перетворення у лантані названо “політичним“, в тексті зустрічаються (але їх небагато) “русизми“

За темою дисертації опубліковано 30 робіт: 5 статей у провідних фахових журналах України (з них 3 входять у міжнародні наукометричні бази даних), 1 стаття у міжнародному науковому збірнику та 24 тези доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях. Загальний обсяг дисертації складає 159 сторінок з додатком. Список використаних джерел налічує 170 найменувань.

Автореферат, наведені висновки, опубліковані статті і зроблені доповіді на міжнародних і вітчизняних конференціях **повністю відображають зміст** дисертації.

Новизна отриманих результатів та висновки у роботі науково обґрунтовані. Робота розвиває існуючі уяви щодо фізичних механізмів утворення найперших зародків, наступної кристалізації і утворення кінцевої плівки в умовах нерівноважної кристалізації.

Робота має завершений характер і структурну логіку. Її **науково-практичне** значення полягає у можливості цілеспрямовано впливати на формування структури і керувати отримувати потрібні властивості швидкоохолоджених аморфних та нанокристалічних плівок. Зроблені зауваження не можуть вплинути на високий науковий і методичний рівень роботи, результати якої будуть сприяти подальшому розвитку фізики конденсованого стану і

сучасної теорії і практики аморфізації та наноструктуризації швидко-охолоджених металів і сплавів..

Вважаю, що дисертаційна робота **Загорулько** Ірини Вікторівни за **актуальністю, методичному рівню, змісту, новизні отриманих наукових результатів** відповідає вимогам “Порядка присудження наукових ступенів”, затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013р. №567 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015р. та №1159 від 30.12.2015р., а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07. – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент: завідувач кафедри експериментальної фізики та фізики металів Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара, д-р фізико-математичних наук, професор

 В.Ф. Башев

Підпис В.Ф. Башева підтверджую

Вчений секретар Дніпровського національного університету

імені О.Гончара





Т.В.Ходанен