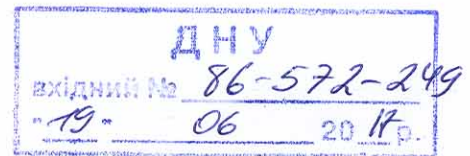


ВІДГУК



офіційного опонента на дисертаційну роботу Рябцева Сергія Івановича «**Метастабільні стани у загартованих з рідини і пари сплавах і незмішуваних системах**», поданої на здобуття наукового ступеня доктора 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, прокатку рідинного стану, лазерне опромінювання, отримання литого мікродроту у скляній ізоляції, а також нанесення іонно-плазмових та інших видів покриттів. Процеси кристалізації, які відбуваються у 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 у 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 отриманих зразків, а також дослідження цих характеристик після нагріву за різними режимами.

Дисертаційна робота, що надійшла на рецензію, складається зі вступу, 8 розділів, висновків, переліку використаних джерел та додатку. Загальний обсяг роботи складає 313 сторінок, у тому числі основний текст що займає 274 сторінки, 109 рисунків, 32 таблиці, список використаних джерел із 296 найменувань, додаток займає 3 сторінки.

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 щодо фізичних методів отримання плівкових зразків у рівноважному та нерівноважному станах, а також розглянуто технологічні параметри, які впливають на фазовий склад та кінцеву 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 практичного використання функціональних швидкоохолоджених 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 модернізованого трьохелектродного іонно-плазмового напилювання та гартуванням з рідкого стану. Товщину плівкових зразків оцінювали ваговим та радіочастотним методами. Фазовий склад зразків визначали за картинами рентгенівської дифракції, які отримували фотометодом із застосуванням камери Дебая і рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0. 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 чисельному дослідженню особливостей процесів осадження та структури перших шарів у процесі кристалізації з парового стану Ni та вивченню фазового складу та фізичних властивостей напилених плівок (Mn, Bi, Ni). Під час чисельного експерименту показано короткочасове існування центрів конденсації у рідкому стані, виникнення кристалічних зародків у середині рідкого центра конденсації на протязі 170-260 пс та поступова зміна структури плівки при напиленні 5-6 шарів на металеву підкладку. За допомогою рентгенофазового аналізу встановлено, що у напилених плівках Mn, отриманих при швидкостях релаксації на підкладці високоенергетичних атомів $\sim 10^{12}-10^{14}$ К/с, внаслідок нагріву плівки у 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 еВ, призводить до відтворення умов формування фази високого тиску ОЦК-Bi. Цей ефект пояснено різким зростанням механічних напружень до 0,1 – 0,4 МН/м² додатково до Лапласові тиску. 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 для звичайних умов ГПУ-модифікація. Встановлено, що стабілізація ГПУ-Ni при кімнатній температурі зумовлена зменшенням енергії атомів, які осідають на підкладку, а збільшення енергії атомів вище ~ 20 еВ призводить до нагріву плівки і розпаду цієї фази.

В четвертому розділі виконано аналіз фазового складу та фізичних властивостей високовуглецевих плівок сплавів С- (Fe, Ni, Co) . У роботі вперше показано, що у плівках Fe – (55-89) ат.% С, отриманих методом

модернізованого іонно-плазмового розпилення, за рахунок формування метастабільних фаз можливе значне розширення номіналів електроопору і отримання прецизійних ($\sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) величин оберненого температурного коефіцієнту опору, перспективних при розробці високоомних прецизійних резисторів (захищено патентом України на винахід). Визначені інтервали концентрації вуглецю при модернізованому іонно-плазмовому розпиленні високовуглецевих сплавів Co-C, Ni-C, у межах яких в сплавах формуються сильнопересичені тверді розчини вуглецю у β -Co та Ni, рентгеноаморфна і нанокристалічна фази, метастабільні карбіди Co_3C , Co_2C і Ni_3C , які отримують тільки за складних штучних умов. Автором зроблено важливий висновок щодо можливості якісного опису фазового складу за допомогою побудованої діаграми метастабільної рівноваги в область переохолоджень, які досягаються гартуванням з пароподібного стану, закономірностей процесу структуроутворення при осадженні з пари високоенергетичних атомів. Здобувачем доведено, що за рівнем електричних і магнітних властивостей плівки систем Co-C, Ni-C перспективні для використання у пристроях мікроелектроніки в ролі або високоомних плівкових резисторів з низьким температурним коефіцієнтом опору, або магнітожорстких матеріалів для носіїв інформації.

У п'ятому розділі наведено результати досліджень впливу гартування з пари на формування метастабільних структур у незмішуваних плівкових системах Pb-Al, Pb-Co, W-Wa, Ni-Wa, Ni-Wa-Mg, Al-Ta, Al-Nb, температури плавлення компонентів яких сильно відрізняються. Автором підкреслена неможливість отримання однорідних структур у цих сплавах іншими методами крім модернізованого іонно-плазмового розпилення, застосованого у дисертаційній роботі. Спираючись на характер концентраційної залежності періоду решітки твердого розчину в плівках на базі Pb та Co автор стверджує, що заміна діелектричних підкладок на мідні, зменшення тиску плазмоутворюючого газу аргону у робочій камері призводить до підвищення швидкості гартування з пароподібного стану. Встановлений вплив умов розпилення на кінцеву структуру плівок довів можливість утворення однофазних сильнопересичених твердих розчинів на основі ГЦК решіток у плівках Pb-Al, утворення однієї, або суміші двох аморфних фаз у незмішуваній системі W-Wa, в якій обидва компоненти мають ОЦК-решітки, а атомний радіус одного компоненту (барію) у 1,6 разів перевищує атомний радіус другого компоненту (вольфраму). У розділі показана ефективність використання методу модернізованого іонно-плазмового розпилення разом з отриманими залежностями умов осадження і структури плівок, для отримання плівок Pb-Al, Pb-Co, W-Wa, Ni-Wa, Al-Ta, Al-Nb з поліпшеними емісійними властивостями, підвищеною коерцитивною силою, прецизійними значеннями температурного коефіцієнту опору при широкому діапазоні номіналів.

У шостому розділі розглядаються особливості формування метастабільних станів у незмішуваних системах на основі феромагнетиків

(заліза, кобальту) з парамагнетиками (магній, платина) або діамагнетиками (срібло, вісмут), отриманих модернізованим іонно-плазмового розпиленням. Автором вперше відмічена залежність між підвищенням позитивної енергії змішування та зростанням схильності сплавів до аморфізації, встановлені умови утворення аморфної та нанокристалічної структури у плівках систем Fe-Ag, Fe-Co-Ag, Fe-Vi, Ag-Ni, які характеризуються розшаруванням компонентів у рідкому стані, за рахунок підвищення енергії атомів, що осаджуються, за методом модернізованого іонно-плазмового розпилення. Автор, завдяки досягненню високого лапласова тиску, пояснює формування у плівках Fe-Vi метастабільної ОЦК-модифікації вісмуту, аналогічної фази, що утворюється у чистому вісмуті лише за умов високого тиску. Здобучач наполягає, що наявність метастабільної мікрокристалічної фази і фази змінного складу з решіткою типу α -W в плівковій системі Fe-Mg пов'язана з використанням методу модернізованого іонно-плазмового розпилення за. В роботі досліджено розпад метастабільних фаз в системі Fe-Mg, який супроводжується безпосередньою появою в структурі плівки суміші рівноважного практично чистого заліза і окису магнію. Автор порівняно високі магнітожорсткі властивості плівок Fe-Mg пояснює ефективним гальмуючим впливом на процеси перемагнічування діамагнітних прошарків з окису магнію, що достатньо рівномірно оточують феромагнітні домени заліза.

Сьомий розділ присвячено застосуванню аналітичного підходу до теоретичного визначення координат куполів розшарування у незмішуваних в рідкому стані системах Ag-Mn, Vi-Mn, Pb-Mn, Ni-Pb. Використовуючи та порівнюючи теоретично визначені координати куполів розшарування з відомими результатами для системи Ni-Pb здобувачем в роботі з використанням моделі субрегулярних твердих розчинів обрані необхідні швидкості і температури для гартування розплавів саме з однофазної області та отримані швидкозагартовані фольги $Mn_{48}Vi_{52}$ з підвищеною до 400 кА/м коерцитивною силою за рахунок формування наномасштабних (9-10 нм) кристалів фази α -MnVi.

У восьмому розділі наведені результати експериментів, які доказують можливість використання методу модернізованого іонно-плазмового розпилення сплавів для формування метастабільних структур з покращеними магнітними і електричними властивостями в багатокомпонентних плівках системи Fe-Nd-B з домішками Nb, Cu, Pb, Zn, Ga та систем AlCuCo, AlCoNi і AlCuFe із квазікристалічними фазами

В свіжо напилених плівках системи Fe-Nd-B встановлені умови формування рентгеноаморфних фаз на основі заліза та неодиму, температури розпаду аморфних фаз, вплив додаткового легування ніобієм на підвищення інтервалу розпаду аморфних фаз до 833 - 943 К. Показано, що розпад рентгеноаморфних фаз супроводжується утворенням α -Fe, що формування магнітної фази $Nd_2Fe_{14}B$ пригнічується за рахунок утворення складних кисневих з'єднань на основі Fe, Nd і Nb. Методом математичного планування

в роботі побудовані лінійні моделі залежності фізичних властивостей плівок та температурної стійкості свіжонапилених метастабільних структур від складу мішені та режиму розпилення. Реалізація дослідів крутого сходження за лінійною моделлю, використання захисного шару Cr дозволили добитися формування фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та отримати плівки на базі системи Fe-Nd-B з поліпшеними магнітними властивостями, які не поступаються магнітним характеристикам постійних магнітів типу “АЛНІ” і “АЛНІКО”.

Встановлено, що структура плівкових зразків складів $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ та $\text{Al}_{69}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{16}$ у початковому стані представлена сумішшю рентгеноаморфних фаз з незначною кількістю квазікристалічної складової. На дифракційних картинах плівок, нагрітих до 920 К, 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 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, 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 11 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 С.І. Рябцева досліджень визначається тим, що багато результатів отримано автором уперше. Зокрема, вперше встановлено, що збільшення енергії атомів від ~ 20 до ~ 200 еВ при напилюванні плівок *Vi* і *Vi-Fe*, *Vi-Mn* призводить до формування метастабільної фази високого тиску ОЦК-*Vi*, яке відбувається внаслідок додаткового 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 суміші рівноважного ромбодричного, метастабільного ОЦК вісмуту й фази Vi_2O_3 , яка характеризується магнітним впорядкуванням.

Доведено, що використання розробленої програми для паралельного обчислення методом молекулярної динаміки дозволяє візуалізувати утворення тонких плівок нікелю у процесі осадження високоенергійних атомів з парового стану, підтверджує теоретичні точки зору щодо островцевого механізму зародження у разі підкладки сполуки галоїду і пошаровий механізм у разі металеві підкладки, надає додаткову інформацію щодо виникнення кристалічних зародків за механізмом пара – рідина – твердий стан, та поступової зміни структури плівки при напиленні 5-6 шарів на металеву підкладку у процесі кристалізації з парового стану. Вперше методом іонно-плазмового напилювання плівок *Ni* отримано метастабільну

ГПУ-модифікацію. Встановлено, що стабілізація фази 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 метастабільної фази.

Вперше отримано прямі експериментальні докази, що зі збільшенням вмісту вуглецю більш 50 ат.% в термооброблених плівках C-Fe, отриманих методом модернізованого іонно-плазмового розпилення, з'являється можливість за рахунок формування метастабільних фаз як значного розширення номіналів електроопору, так і отримання прецизійних величин оборотного температурного коефіцієнту опора. Встановлено, що гартування з пару сплавів Co - 5...52 ат.% C призводить до формування сильно пересиченого твердого розчину вуглецю в β -Co, метастабільних карбідів Co_3C , Co_2C і фаз без дальнього кристалічного порядку. Показано, що закономірності процесу структуроутворення тут якісно описуються за допомогою діаграми метастабільної рівноваги. Розпад нерівноважних структур, який відбувається в декілька стадій, супроводжується стабілізацією саме високотемпературної ГЦК-модифікації β -Co. Уперше визначені інтервали концентрації вуглецю, в межах яких у сплавах Ni-C при гартуванні з пару формуються сильнопересичені тверді розчини, аморфна фаза, нанокристалічна фаза, метастабільний карбід Ni_3C , тобто більш широкий спектр метастабільних станів у порівнянні з гартуванням з рідкого стану. Показана можливість подальшого розвитку концепції діаграм метастабільної рівноваги Ni-C у разі гартування з пару з урахуванням більших ступенів переохолодження рідини, яка існує короткий час згідно з механізмом пара - рідина - твердий стан.

Запропоновано модель, згідно з якою при модернізованому іонно-плазмовому розпиленні у плівках незмішуваних систем Ва-(W,Ni) створюється мозаїчна структура, внаслідок чого полегшується можливість відриву від поверхні катода електронів і, таким чином, забезпечується висока густина емісійного струму при порівняно низькій температурі поверхні катода. Для поліпшення параметрів емісійних матеріалів було доведено про необхідність усунення прошарків оксидів або нітридів між основою катода і сплавом, необхідність, щоб плівкове покриття і матеріал основи катода містили один і той самий елемент, що забезпечує підтримання високої густини електронів в областях-донорах.

У рамках модернізованої субрегулярної моделі твердих розчинів уперше проведені теоретичні розрахунки положень максимумів областей незмішуваності в рідких сплавах Mn-Pb, Mn-Bi, Ag-Mn і Ni-Pb, на підставі яких можна свідомо обирати температури для гартування розплавів з однофазної області. Уперше методом модернізованого іонно-плазмового розпилення синтезовані металеві сплави нового класу систем на базі незмішуваних компонентів Fe-Bi, Ag-Fe, Ag-Co, Fe-Co-Ag, Fe-Ag-Bi та визначено склади й умови отримання плівок з низькими значеннями температурного коефіцієнту опора та високою коерцитивною силою, які

перспективні для використання у тонкоплівкових прецизійних резисторів і носіїв магнітної інформації з підвищеною пам'яттю.

Поряд з відзначеними вище отриманими численними позитивними результатами дисертаційна робота Рябцева С.І. має деякі недоліки, обговорення яких передбачене процедурою захисту і буде корисним для автора. До важливіших зауважень опонента відносяться наступні:

1. На с. 27 дисертації проголошується, що метою роботи є встановлення фізичних зв'язків між процесами формування метастабільних фаз в металах і сплавах при наднерівноважному охолодженні з розплаву та пари та наступним переходом їх до стану термодинамічної рівноваги, а також між структурою та властивостями швидкозагартованих матеріалів, отриманих різними способами охолодження. На моє розуміння встановлення фізичних зв'язків - 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. На жаль, перелічені вище або будь-які інші ознаки встановлених закономірностей в роботі відсутні.

2. Використаний у 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. 6.12 на с. 195, рис. 6.15 на с. 197, рис. 8.9 на с. 260 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, у роботі ці важливі аспекти процесу нанесення покриттів не аналізуються.

4. В процесі досліджень електрофізичних властивостей напилених плівок металів та сплавів отримані залежності від температури нагрівання відносного електроопору R/R_0 . Як свідчать залежності з рисунків 3.11 та 3.12, для плівок Mn та Bi, які є типовими металами, у вихідному стані спостерігається негативний температурний коефіцієнт електроопору, у той час як для плівок Ni (рис. 3.8) та сплавів системи Fe-Pt (рис. 6.32) цей коефіцієнт має позитивний знак. Хотілося б почути пояснення автора з приводу специфічної поведінки залежностей $R/R_0(T)$ для різних металевих матеріалів.

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

6. Рисунок 4.10 автор називає діаграмою стана системи Ni-C, але на ньому не позначено які фази існують у різних областях діаграми.

7. У загальному висновку 8 йдеться про виявлену кореляцію між підвищенням позитивної енергії змішування та зростанням схильності сплавів до некристалічного твердіння, що суперечить загальновідомим критеріям, згідно з якими сплави, що легко склюються, як правило, мають від'ємне значення теплоти змішування.

8. Зауваженням до дисертаційної роботи є також перевантаженість експериментальними даними та ілюстративними матеріалами, рівень систематизації яких в окремих підрозділах є недостатнім.

9. Невдалим є термін "однаково рентгеноаморфні сплави", оскільки термін "рентгеноаморфний", як правило, характеризує тип дифракційної картини, яка не містить рефлексів від кристалічних фаз.

10. Незрозуміло чому у розділі 6 обрано саме парамагнетики магній та платина й діамагнетики срібло і вісмут.

11. Наведені на стор. 130 схеми послідовності фазових перетворень при нагріванні напилених плівок Co-C можна розуміти таким чином, що на заключному етапі карбід Co_2C (33,3 % C) перетворюється у карбід Co_3C (25% C), тобто при цьому змінюється не тільки тип кристалічної решітки, але й хімічний склад карбідної фази.

Вказані зауваження не впливають на основні висновки та результати дисертації та не зменшують наукове значення, актуальність, новизну 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. У роботі не використані матеріали кандидатської дисертації.

З урахуванням актуальності, новизни, а також фундаментального та практичного значення результатів вважаю, що дисертаційна робота Рябцева С.І. «Метастабільні стани у загартованих з рідини і пари сплавах і не змішуваних системах» повністю задовольняє вимогам «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,
Дніпровського державного
технічного університету МОН України
доктор фізико-математичних наук,
професор

О.Б. Лисенко



Л.М. Сорокіна

Учений секретар ДДТУ