

Відгук

офіційного опонента доктора фізико-математичних наук

Рудя Олександра Дмитровича на дисертаційну роботу

Смолякова Олександра Васильовича

«Формування аморфно-кристалічного та квазікристалічного станів у металевих сплавах при лазерних нагрівах»,

поданої на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла

1. Актуальність теми дослідження.

Сучасна техніка потребує створення нових функціональних і конструкційних матеріалів із підвищеними експлуатаційними властивостями, які відповідають критеріям технологічності, екологічності, низької собівартості, важливе місце серед яких належить аморфним та квазікристалічним сплавам, а також покриттям на їх основі. Унікальні властивості таких матеріалів в першу чергу пов'язані із їх атомною будовою, головною ознакою якої є відсутність далекого атомного порядку в розташуванні атомів та наявність осей симетрії, заборонених класичною кристалографією. Аморфні металеві сплави (АМС) та більшість квазікристалічних фаз є метастабільними і одержуються у наднерівноважних умовах, тому термічні дії на такі матеріали можуть суттєво впливати на їх фазовий і структурний стани та фізичні властивості.

Свіжовиготовлені аморфні сплави потребують у подальшому оптимізації фізичних властивостей, зокрема магнітних, які досягаються за рахунок необхідних термо- та термомагнітних обробок, після яких АМС можуть знаходитися як в аморфному, так і у частково закристалізованому стані. На сьогоднішній час кінетика кристалізації аморфних сплавів в ізотермічних умовах добре вивчена. Активно просуваються дослідження кристалізації АМС при нагріві з постійною швидкістю. Однак особливості процесів фазоутворення та кінетики їх кристалізації особливо при високих швидкостях нагріву (близько 10^5 K/c), які можуть досягатися при імпульсній лазерній обробці, практично не вивчені. Таким самим є стан питань щодо впливу імпульсних лазерних нагрівів на магнітні властивості АМС.

Використання імпульсної лазерної обробки дозволяє значно розширити діапазон можливих умов теплової дії та локалізувати зону термічного впливу (не тільки за площею, а й за глибиною нагріву), що надає можливість створення на основі АМС нанокристалічних матеріалів та композитів типу «аморфне – кристалічне». Проблема розробки методів модифікації АМС із заданими структурними та фізичними характеристиками є важливою як з точки зору практичного використання, так і з точки зору розвитку фундаментальних фізичних уявлень щодо процесів релаксації у нерівноважних умовах.

Саме тому можна стверджувати, що тема дисертації Смолякова Олександра Васильовича, яка присвячена встановленню фізичних зв'язків між кінетичними факторами термічного впливу, що реалізуються в умовах

імпульсного лазерного нагріву, оплавлення або легування поверхневих шарів аморфних та кристалічних металевих сплавів з формуванням дисперсних гетерофазних структур, включаючи аморфно-кристалічні та квазікристалічні структури, а також встановленню зв'язків між структурно-фазовим станом, який формується при лазерній обробці, та фізичними властивостями поверхневих шарів металевих матеріалів, є **актуальною** науково-технічною проблемою фізики твердого тіла. Окремо слід виділити частину дисертаційної роботи, присвячену розробці нового підходу до опису структури квазікристалічних фаз на основі моделювання квазіперіодичних ґраток, і яка є суттєвим внеском в сучасну кристалографію.

Науково-обґрунтований вибір об'єкта та предмета досліджень, використання ряду взаємодоповнюючих методів досліджень дозволив автору одержати достовірні результати, що дають можливість створювати нові матеріали та покриття з аморфно-нанокристалічною та квазікристалічною будовою з прогнозованими практично важливими характеристиками. Тому дисертація О. В. Смолякова повністю відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

2. Структура дисертації, основні наукові результати, їх новизна, ступінь обґрунтованості та достовірності.

Дисертація складається із вступу, 6 розділів і додатку. Повний обсяг дисертації становить 344 сторінки, 104 рисунки, 23 таблиці та перелік посилань на 44 сторінках, що містить 410 найменувань.

Матеріали дисертації опубліковані в у 21 статті у провідних наукових журналах, зокрема, 16 у виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus, 4 – у фахових виданнях України; 5 патентах України та 27 тезах доповідей на міжнародних конференціях.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі роботи, зазначено зв'язок роботи з науковими програмами та темами, які виконувалися на кафедрі фізики твердого тіла Запорізького національного університету МОН України, вказано об'єкт і предмет дослідження, перераховано методи, які застосовано при виконанні роботи. Вступ також містить інформацію про новизну отриманих результатів, практичне значення роботи, особистий внесок здобувача, апробацію результатів дисертації, публікації, структуру та обсяг дисертації.

У *першому розділі* надана інформація щодо огляду результатів досліджень, наведених у вітчизняній та зарубіжній літературі, стосовно методів отримання, структури та властивостей об'єктів дослідження, зокрема дано огляд сучасних уявлень про структуру, фізичні властивості та методи отримання аморфних та квазікристалічних сплавів і матеріалів на їх основі.

Детально висвітлено питання про вплив різних теплових чинників на структуру та фізичні властивості загартованих із рідкого стану металевих стрічок. Розглянуто дослідження, в яких різними методами вивчались кристалізаційні процеси в аморфних сплавах, процеси зародження і росту

кристалів, формування та розпаду метастабільних кристалічних фаз. Описані механізми кристалізації АМС, їх класифікація та залежність від видів теплової дії. Значну увагу приділено особливостям формування структурно-фазового стану в металах та сплавах при імпульсній лазерній обробці.

Розглянуто сучасні підходи для опису структури квазікристалів, а також проаналізовано системи сплавів, у яких є можливим формування квазікристалічних фаз. Велику увагу приділено питанням про стабільність квазікристалічних фаз, комплекс їх фізичних властивостей, методи одержання квазікристалічних структур.

На підставі аналізу літературного огляду, показана актуальність роботи та сформульовані завдання, які вирішувалися у роботі.

Другий розділ містить опис методик отримання зразків аморфних сплавів на основі системи Fe-Si-B, а також квазікристалічних покриттів на алюмінії та титані, дослідження їх структури та фізичних властивостей. У роботі використовувались, два типи термічного впливу на структурний стан аморфних зразків: 1) лазерні нагріви на імпульсному твердотільному лазері з різною густиною потужності випромінювання; 2) об'ємні ізотермічні відпали протягом при різних температурах у захисному середовищі пірофіліту з наступним гартуванням у холодній воді. Для вивчення впливу лазерних нагрівів на магнітні властивості АМС лазерні нагріви виконувались у магнітному полі з різною орієнтацією.

Фазовий склад зони лазерного легування контролювався методами рентгенівського фазового (ДРОН-3, ДРОН-3М), металографічного (Epiquant, Zeiss Axiovert 40Mat) та растрового електронно-оптичного (PEMMA-202M, JSM 6360LA (Jeol Ltd), SUPRA (Carl Zeiss Ltd)) аналізів. Мікротвердість вимірювалися за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Магнітні та резистометричні дослідження виконувались за стандартними методиками.

Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу ізотермічний відпал зразків сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ при температурі 773 К приводив до початку їх кристалізації. Кристалізація сплаву $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ починалась при більш високій температурі (823 К). На відміну від ізотермічних відпалів і повільних нагрівів при імпульсному лазерному нагріві (ІЛН) кристалізація відбувалась інакше: обробка сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ з густиною потужності випромінювання $q = 51,8 \text{ МВт/м}^2$ практично не приводила до зміни вихідної дифракційної картини. Незначне підвищення значень густини потужності випромінювання викликало повну кристалізацію зразка з формуванням фаз типу $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ та бориду Fe_2B . Надалі (аж до руйнування зразків) вигляд дифракційних картин практично не змінювався. В аморфному сплаві $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, кристалізація починалася вже після ІЛН з густиною потужності $q = 51,4 \text{ МВт/м}^2$. Підвищення значень q (аж до руйнування зразків) не викликало повної кристалізації сплаву, при цьому на фоні аморфного гало фіксувались дифракційні максимуми від ґраток α -твердого розчину та бориду типу FeB .

У третьому розділі здобувачем вивчено особливості процесів кристалізації аморфних сплавів системи Fe-Si-B під впливом імпульсних лазерних нагрівів та проведено порівняння із кристалізацією в умовах ізотермічних відпалів. Аморфні сплави були одержані методом спінінгування. Лазерний нагрів зразків виконувався з мінімальним перекриттям плям. Нагрівання проводилося з різною густиною потужності випромінювання.

Крім змін у послідовності формування кристалічних фаз в умовах ІЛН, зафіксовано також суттєву зміну кінетичних характеристик кристалізаційних процесів. Було знайдено, що за даних умов ІЛН в опроміненій ділянці зразка досягається температура, при якій виділення кристалізаційного тепла починає переважати над тепловідводом із зони дії лазера. У цьому випадку кристалізація відбувається зі зростанням температури і швидкості, тобто носить вибуховий характер. Отримані результати дозволили зробити висновок, що ознакою вибухової кристалізації при ІЛН є наявність «різкого» переходу з аморфного або аморфно-кристалічного стану в повністю кристалічний при незначному (на декілька МВт/м²) збільшенні густини потужності випромінювання.

З метою теоретичної перевірки можливості перебігу вибухової кристалізації АМС при імпульсній лазерній обробці (ЛО) було проведено моделювання процесу поліморфної кристалізації, яка може відбуватися в сплавах типу Fe₇₅B₂₅ на основі системи Fe-B. Для описання кінетики процесу кристалізації використовувались рівняння класичної теорії. Згідно з розрахунками при початкових температурах $T \leq 827$ К відбувалася лише часткова кристалізація. Частка закристалізованого об'єму при $T_n = 827$ К не перевищувала 3.5 %, причому при $T_n = 826$ К ця частка зменшувалась до 2 %. Підвищення початкової температури лише на один градус ($T_n = 828$ К) приводило до істотних змін у кінетиці кристалізації. Приблизно через 0,12 с спостерігався різкий «стрибок» температури, спричинений значним перевищенням кількості тепла кристалізації над кількістю тепла, яке віддавалося в навколишнє середовище. У подальшому температура поступово спадала і відбувалася повна кристалізація.

Таким чином, запропонована модель підтверджує, що за певних умов може відбуватися вибухова кристалізація аморфних металевих стрічок при імпульсному нагріві за допомогою мілісекундних лазерів.

Для додаткової перевірки результатів розрахунків проведено дифрактометричні дослідження формування структурно-фазового стану в аморфних сплавах Fe₈₁Si₄C₂B₁₃, Fe₇₉Si₇C₅B₉, Fe₇₈Ni₁Si₉B₁₂, Fe₆₇Co₁₈Si₁B₁₄ та Fe₅₀Co₃₀Si_{6,7}B_{13,3} при ІЛН та ізотермічних відпалах.

У четвертому розділі досліджено вплив лазерних нагрівів на магнітні властивості аморфних сплавів на основі заліза та кобальту. Лазерна обробка аморфного сплаву Fe₇₆Si₁₃B₁₁ проводилась розфокусованим пучком за допомогою імпульсного лазера з тривалістю імпульсів 4 мс та з густиною потужності випромінювання $q = 18$ МВт/м²; діаметр пучка при цьому

перевищував ширину аморфної стрічки. Нагрівання зразків виконувалось без прикладеного зовнішнього магнітного поля та з полем, що було створене постійними магнітами. Використовувалися три види орієнтації зовнішнього поля – перпендикулярно площині стрічки (перпендикулярне поле), паралельно довжині стрічки (поздовжнє поле) і паралельно її ширині (поперечне поле).

Встановлено, що ЛО без прикладеного зовнішнього магнітного поля практично не впливала на форму і параметри петель гістерезису зразків сплаву. Значення коерцитивної сили і залишкової намагніченості знаходилися в межах $H_c = 23 \pm 0,2$ А/м і $B_r = 0,14 \pm 0,01$ Тл, відповідно. Обробка в поздовжньому магнітному полі приводила до істотного зростання прямокутності петлі гістерезису. Обробки в поперечному та в перпендикулярному магнітному полі приводили до незначного зростання коерцитивної сили (до 25 А/м). Залишкова індукція в поперечному полі збільшувалася до 0,33 Тл, а в перпендикулярному – практично не змінювалася.

Після лазерних обробок у всіх режимах на термомагнітних кривих з'являвся перегин в інтервалі температур від 370 К до 470 К, а температура початку кристалізації, яка визначається за температурою початку зростання значень $\chi(T)/\chi(300)$, змінювалася немонотонно. Крім того, на підставі отриманих результатів було визначено парамагнітну температуру Кюрі і величину локалізованого магнітного моменту. Встановлена кореляція між зміною T_x і температурою Кюрі свідчила про прямий зв'язок між процесами, що викликають зміну зазначених параметрів.

Для перевірки гіпотези про наведення магнітної анізотропії в АМС при ІЛН в магнітному полі за рахунок релаксації гартівних та термічних напружень було досліджено вплив наведених напружень розтягу при ІЛН на магнітні властивості сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$. Напруження розтягу вздовж осі аморфної стрічки ($\sigma = 4,5 \cdot 10^7 - 1,35 \cdot 10^8$ Па) створювались механічно. Одержані результати свідчать, що ЛО у напруженому стані, очевидно, приводить до часткової релаксації механічних напружень у тих ділянках стрічки, де знак гартівних напружень співпадає із знаком прикладених зовнішніх напружень. Тобто релаксаційні процеси носять «вибірковий» характер, що і проявляється у зміні магнітної анізотропії.

П'ятий розділ присвячений вивченню процсів формування кристалічних і квазікристалічних структур при лазерному легуванні алюмінію та титану.

Виходячи з того, що у сплавах на основі алюмінію, які належать до систем Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co та Al-Ni-Co, і сплавах типу Ti-ПМ, можливим є утворення квазікристалічних фаз, метою досліджень було встановлення можливості формування квазікристалічних структур у поверхневих шарах алюмінієвих та титанових сплавів при лазерному легуванні відповідними порошками металів.

Лазерне легування поверхні зразків технічно-чистого алюмінію А8, що мали форму паралелепіпедів із розмірами $10 \times 5 \times 5$ мм, виконувалося за допомогою імпульсного лазера з густиною потужності випромінювання $q = 900 \text{ МВт/м}^2$ при 30% перекритті лазерних плям.

Легувальні елементи (Cu+Fe) наносилися на поверхню зразків у вигляді обмазки із суміші порошків міді та заліза і клею БФ-6. Атомарне співвідношення міді до заліза в суміші було обрано як 2 : 1, відповідно. Товщина обмазки на різних зразках варіювалася від 25 до 180 мкм.

Згідно з даними рентгенівського фазового аналізу, лазерне легування з товщиною обмазки 25 мкм викликало формування в поверхневих шарах алюмінію А8 незначної кількості кубічної β -фази $\text{Al}(\text{Cu}, \text{Fe})$ (структурний тип CsCl). Водночас значення мікротвердості H_u в зоні легування зростало в півтора-два рази у порівнянні з вихідним значенням, близьким до 100 МПа. Розподіл значень H_u у зоні лазерного легування ЗЛЛ був нерівномірним як за глибиною зони, так і вздовж поверхні. При збільшенні товщини обмазки до 40 і 60 мкм у ЗЛЛ, крім β -фази, формувалася квазікристалічна ψ -фаза. Формування ψ -фази проявлялося в різкому зростанні значень мікротвердості в поверхневих шарах (~ 30 мкм) до 500 МПа і 2500 МПа для зразків із товщиною обмазки 40 та 60 мкм, відповідно. Необхідно відзначити, що лазерне легування з товщиною обмазки 100 мкм характеризувалось істотним зростанням інтенсивності дифракційних максимумів від ґратки ψ -фази і формуванням більш однорідної ЗЛЛ. Водночас максимальні значення мікротвердості в ЗЛЛ приблизно в 50 разів перевищували її значення для алюмінієвої матриці (рис. 5). Лазерне легування з товщиною обмазки 160 і 180 мкм викликало зростання мікротвердості в поверхневих шарах всього у два-три рази

У шостому розділі розглянуто результати моделювання обернених ґраток квазікристалів з осями симетрії 10-го, 8-го та 12-го порядків. Необхідність побудови таких моделей виникла у зв'язку з неоднозначністю індексації рефлексів на експериментальних електронограмах від квазікристалічних фаз. Якщо для встановлення і опису структури кристалів добре розвинена і експериментальна і теоретична база, то формальна екстраполяція законів і методів класичної кристалографії на квазікристалічні структури призводить до суттєвих ускладнень. Наприклад, введення для позначення атомних площин (вузлів оберненої квазіґратки) трьох індексів Міллера (hkl) призводить до того, що у більшості випадків ці індекси є ірраціональними і ніяк не зводяться до цілочислового вигляду. На практиці використання нецілочислових індексів є незручним.

Узгодження модельних квазіґраток із відповідними електронограмами обумовлюється тим, що запропонований спосіб є певного роду аналогом багаторазової дифракції, яка є характерною для квазікристалів.

Достовірність наукових результатів і висновків, сформульованих у дисертації, їх надійність і обґрунтованість забезпечена коректною

постановкою експериментів, узгодженістю теоретичних уявлень з одержаними за допомогою сучасних методів досліджень експериментальними даними.

Новизна отриманих результатів та висновки у роботі науково обґрунтовані.

Здобувачем у роботі отримані нові результати, які розвивають існуючі фізичні уявлення про: механізм впливу швидкості нагріву при імпульсній лазерній обробці в різних умовах теплопровідності на мікроструктуру та процеси фазоутворення в аморфних сплавах системи залізо-металоїд; зв'язок між структурними змінами, що відбуваються в аморфних феромагнітних сплавах при імпульсних лазерних нагрівах у докристалізаційних режимах та магнітними властивостями таких матеріалів; розроблено математичну модель процесів кристалізації аморфних металевих стрічок системи Fe-B в умовах імпульсного нагріву та практичні алгоритми ідентифікації QC-фаз різної симетрії при дифрактометричних дослідженнях; про структуроутворення квазікристалічних покриттів на поверхні сплавів на основі титану та алюмінію при лазерному легуванні перехідними металами групи заліза.

Наукова та практична цінність отриманих результатів полягає в тому, що на основі проведених експериментальних та теоретичних досліджень вперше встановлено, що:

1. при імпульсному лазерному нагріві аморфних сплавів типу Fe-B може відбуватись кристалізація за вибуховим механізмом і запропоновано емпіричний критерій перебігу кристалізації АМС за таким механізмом;
2. під дією лазерних нагрівів АМС в системі Fe-Si-B відбувається зміна кластерної будови, яка полягає в перерозподілі об'ємних часток двох видів атомних кластерів зі структурами, близькими до структури кристалічних фаз α -Fe та Fe₂B, що проявляється у немонотонній зміні магнітних властивостей сплаву в залежності від режимів імпульсної лазерної обробки;
3. імпульсне лазерне легування алюмінію сумішами порошків міді і заліза, міді й кобальту та кобальту і нікелю приводить до формування термічно стійкої дисперсної гетерофазної структури в зоні лазерного легування, одним з компонентів якої є стабільна квазікристалічна фаза, що забезпечує зростання мікротвердості в поверхневих шарах зразків;
4. запропоновано новий спосіб моделювання квазіперіодичних структур на базі алгоритму, який є геометричною інтерпретацією послідовностей типу послідовності Фібоначчі. Показано, що для опису дифракційних максимумів від поліквазікристалів з осями симетрії 10-го, 8-го та 12-го порядку достатнім є використання лише трьох індексів, подібних індексам Міллера.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, виконанні основного обсягу експериментальних досліджень та теоретичних

розрахунків, обробці та аналізі експериментальних даних і написанні статей та дисертації.

Сформульовані в дисертаційній роботі наукові **положення, висновки та узагальнення ґрунтуються** на суттєвому обсязі експериментального матеріалу. Зроблені автором висновки цілком обґрунтовані та відповідають поставленій меті роботи та її змісту. Зміст автореферату відповідає основним положенням, наведеним у дисертаційній роботі. Результати дисертаційної роботи відповідають змісту статей, що надруковані у фахових журналах.

3. Зауваження та побажання.

Разом із загальною позитивною оцінкою роботи, дисертація не позбавлена деяких недоліків:

1. Наведені на рис. 3.1, 3.2, 3.3 набори дифрактограм дуже важко сприймаються з точки зору фазового аналізу, зокрема еволюції структури аморфних стрічок після дії лазерного випромінювання та термообробок. Було б бажано навести результати фазового аналізу в окремих таблицях.
2. Здається, що дифракційні картини на рис. 3.1, 3.2, 3.3 були отримані в різних випромінюваннях (Co і Fe), а в підписах вказано тільки Co-K α випромінювання, хоча це не є принциповим з точки зору фазового аналізу.
3. У підпису до формули (1.2) на стор. 52 вказано, що « N - кількість атомів в одиниці об'єму». Насправді N - це загальна кількість атомів в об'ємі, що розсіює.
4. Експериментальні значення параметрів ґраток в табл. 3.4 наведено з точністю, яка перевершує паспортні дані використаного для їх отримання обладнання типу ДРОН (± 0.0001 нм). Насправді, зроблені висновки добре підтверджуються експериментальними даними в межах похибки вимірювання.
5. У Розділі 4 йдеться про релаксацію напружень в стрічках після лазерного впливу та термообробки. Було б доцільним провести вимірювання залишкових напружень в вихідному стані та їх релаксацію іншими незалежними методами, наприклад рентгенівським.
6. У Розділі 5 досліджено вплив імпульсного лазерного легування алюмінію сумішами порошків міді, заліза, кобальту і нікелю, що приводить до формування термічно стійкої дисперсної гетерофазної структури на поверхні, одним з компонентів якої є стабільна квазікристалічна фаза, що забезпечує зростання мікротвердості в поверхневих шарах зразків. В той же час відомо, що при імпульсній високоенергетичній дії вуглець, який є в органічній обмазці, може потрапляти в матеріали, в яких він не розчиняється в рівноважних умовах, що також може приводити до зростання мікротвердості. Тому бажано було б дослідити таку можливість, як це зроблено в дисертації у випадку лазерного легування титану.
7. Є незначні технічні зауваження до тексту дисертації. Так, в деяких випадках не правильно вказані сторінки цитованої літератури, наприклад

цитування [258], хоча це не є принциповим для її знайдення в Інтернеті.

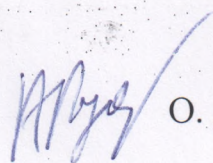
Однак перелічені зауваження не є принциповими, не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому і можуть бути враховані при подальших дослідженнях.

4. Висновки щодо відповідності дисертаційної роботи встановленим вимогам.

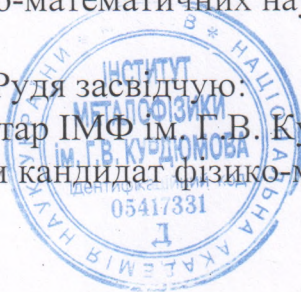
В цілому, незважаючи на зауваження, дисертаційна робота **Смолякова Олександра Васильовича «Формування аморфно-кристалічного та квазікристалічного станів у металевих сплавах при лазерних нагрівах»** є закінченою кваліфікаційною працею, яка відповідає вимогам “Порядку присудження наукових ступенів”, затверджену 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. Робота включає раніше не захищені наукові положення і отримані автором нові науково-обґрунтовані результати в області фізики твердого тіла. Дисертація містить в собі етапи теоретичних досліджень та лабораторних експериментів.

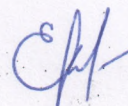
З урахуванням вищенаведеного вважаю, що Смоляков Олександр Васильович заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач відділу будови і властивостей
твердих розчинів Інституту металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор

 О. Д. Рудь

Підпис О.Д. Рудя засвідчую:
учений секретар ІМФ ім. Г. В. Курдюмова
НАН України кандидат фізико-математичних наук



 С. В. Кочелаб