

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Загорулько Ірини Вікторівни «Формування метастабільних кристалічних, умовно та істинно аморфних структур при швидкому охолодженні розплавів», подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Умови твердіння розплавів істотно впливають на кінцеву структуру та властивості металевих матеріалів. Тому вкрай важливим є урахування цих умов для випадку нерівноважного твердіння розплавів, коли при швидкостях охолодження $10^5 - 10^7$ К/с в продуктах гартування з рідкого стану (ГРС) фіксується широкий спектр метастабільних структурних станів, включаючи нанокристалічні та аморфні. Дослідження, які проводяться у даному науковому напрямі, набули останнім часом широкого розвитку та дозволили знайти принципово нові можливості у виготовленні унікальних за своїми властивостями швидкозагартованих металевих сплавів різного типу і призначення з аморфною, нано- та мікрокристалічною структурою. Тому, без сумніву, напрям експериментальних досліджень та теоретичного аналізу процесів формування метастабільних кристалічних і аморфних фаз при різних методах надшвидкого охолодження розплаву, обраний І.В. Загорулько при виконанні дисертаційної роботи, є актуальним як для поглиблення і подальшого розвитку теоретичних уявлень про відповідні закономірності нерівноважного твердіння, так і для оптимізації технологічних процесів отримання швидкозагартованих металевих сплавів із спрогнозованими параметрами мікроструктури.

Дисертаційна робота Загорулько І.В. чітко структурована і складається із вступу, 5 розділів, висновків та переліку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складається із 159 сторінок, з яких основний текст займає 125 сторінок, 43 рисунка та 10 таблиць.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено наукову новизну,

практичну значимість отриманих результатів та окреслено особистий внесок здобувача, надано відомості щодо апробації матеріалів дисертаційної роботи та загальної кількості публікацій за її темою.

Перший розділ дисертації (літературний огляд) містить характеристику найпоширеніших методик гартування з рідкого стану з описанням переваг та недоліків кожної з них. Розглянуто типи метастабільних структурних станів, які фіксуються у металевих матеріалах внаслідок ГРС. Проаналізовано головні критерії для оцінки схильності розплавів до некристалічного твердіння. Описано математичні моделі, які використовуються для аналізу процесів масової кристалізації розплавів в умовах ГРС. В заключному підрозділі розглянуто структурні перетворення, які відбуваються під час нагріву швидкозагартованих зразків. На основі результатів аналітичного огляду літературних джерел сформульовано мету та задачі дисертаційних досліджень.

У другому розділі обґрунтовано вибір об'єктів запланованих досліджень, а також описані методики виплавки сплавів, гартування з рідкого стану та проведення експериментів. Експериментальні дослідження виконували на прикладі сплавів системи La-Ag. Сплави виготовляли з компонентів чистотою не менш 99,8% у вакуумній електропечі СШВЭ-12.5/25-43. Швидкозагартовані фольги товщиною l від 10 до 100 мкм отримували шляхом ежекції малих порцій розплаву на внутрішню поверхню бронзового циліндру, що швидко обертається. Структуру отриманих фольг досліджували рентгенографічним методом з реєстрацією дифракційних картин на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінюванні. Кристалічну будову метастабільних фаз визначали методом теоретичного розрахунку дифрактограм, задаючись їх структурним типом та параметрами решітки. Структуру нанокристалічних сумішей фаз розшифровували за допомогою методу «розмивання рентгенограм» згаданих фазових складових.

Термічну стійкість структури аморфних сплавів та особливості їх переходу в рівноважний стан вивчали комбінацією методів вимірювання питомого електроопору, диференційної скануючої калориметрії та

рентгенофазового аналізу. Резистометричні дослідження виконували чотирьохзондовим потенціометричним методом в робочій камері універсального вакуумного поста ВУП-5М. Термічний аналіз проводили на приладі «Netzsch DSC 404 F1 Pegasus» у відділі кристалізації Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Розрахунковий аналіз термічних режимів і кінетики нерівноважної кристалізації здійснювали для металів і сплавів чотирьох груп, які за схильністю до склоутворення можна розташувати у такій послідовності: Al, Cu → Ni, Ge → Fe₈₀B₂₀ → Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀, Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni₁₀Be_{22,5}. Вибір цих матеріалів пояснюється наявністю довідкової інформації щодо температурних залежностей параметрів, відповідальних за кінетику кристалізації, а також експериментальних оцінок критичних швидкостей охолодження, що призводять до аморфізації розплавів. Це підвищує достовірність результатів модельних розрахунків і забезпечує можливість їх порівняння з відповідними експериментальними даними.

У **третьому розділі** дисертації розглянуто особливості поліморфної кристалізації сплавів La_{100-x}Ag_x ($x = 0 - 50$ ат.%). Показано, що внаслідок ГРС з докритичними швидкостями охолодження, а також нагріві попередньо аморфізованих зразків в структурі сплавів La_{100-x}Ag_x ($x = 0 - 40$ ат.%) фіксується метастабільна ОЦК-фаза вихідного хімічного складу. Встановлено, що ця фаза, отримана при нагріві аморфних зразків, у декілька разів дисперсніша, ніж у випадку її утворення при ГРС. У роботі побудовано кінетична діаграма «температура-час-перетворення», за допомогою якої пояснені особливості поліморфної кристалізації метастабільної ОЦК-фази в умовах ГРС та нагріву аморфних фольг.

Вперше визначено концентраційні інтервали та умови формування у сплавах La_{100-x}Ag_x ($x = 5 - 8$ ат.%) нанокристалічної структури, що складається із суміші рівноважної β -La та метастабільної ОЦК-фази з вмістом 10 ат.% Ag, ефективні розміри яких складають 5 – 7 нм. Справедливість цього твердження доводили порівнянням експериментальних дифрактограм з картинами

дифракції рентгенівського випромінювання, які отримували методом «розмивання» штрих-рентгенограм, розрахованих для заданих об'ємних часток і розмірів кристалів елементів фазової суміші. Досягнуто цілком задовільне узгодження експериментальних та теоретично розрахованих дифрактограм.

Четвертий розділ дисертації містить результати модельних досліджень механізмів та кінетики структуроутворення швидкозагартованих фольг лантану при швидкому охолодженні розплавів. Встановлено, що при швидкостях охолодження понад $(2-5) \cdot 10^5$ К/с в структурі цього РЗМ фіксується метастабільна μ -модифікація з семишаровою гексагональною решіткою та послідовністю укладки атомних шарів ABCABAC.... Автором виконано аналіз можливих механізмів утворення семишарової структури в процесі швидкого росту кристалів з ГЦК решіткою і показано, що μ -модифікація утворюється шляхом накопичення та впорядкування дефектів пакування втілення. Для підтвердження коректності останнього висновку автором запропоновано удосконалену математичну модель кінетики конкурентної кристалізації, згідно з якою у процесах зародження приймають участь дві рівноважні модифікації РЗМ з ОЦК- та ГЦК-решітками, а на стадії росту з рівноважними щільноупакованими модифікаціями конкурують метастабільні μ -політипи. З використанням розробленої моделі дослідженні особливості формування структури у шарах La товщиною від 1 до 100 мкм. Показано, що при значенні вільного параметра моделі $\Delta G_{\mu\beta} = 10$ Дж/моль приблизна рівність об'ємних часток β - та μ - фаз досягається у фольгах товщиною ~ 25 мкм, що добре узгоджується з експериментальними даними та свідчить про адекватність запропонованої моделі.

П'ятий розділ присвячено розрахунковому аналізу умов пригнічення процесів росту та зародження кристалів для матеріалів із суттєво різною схильністю до некристалічного твердіння за допомогою оригінальної математичної моделі, розробленої автором роботи. Обчислено критичні значення товщини та швидкості охолодження шарів розплаву l_c та v_c , при яких

у швидкозагартованих зразках фіксується структура, типова для металевих стекол (частка закристалізованого об'єму сумірна із чутливістю методу рентгенофазового аналізу), та l_c^* і ν_c^* , при яких пригнічуються процеси кристалізації і фіксується істинно аморфна структура. За результатами розрахункового аналізу зроблено висновок, що в реальних умовах ГРС критерій $N_e^v < 1$ виконується лише для сплавів, що об'ємно аморфізуються ($Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$). Ці сплави можуть бути отримані в істинно аморфному стані у перетинах товщиною $l_c^* = 10^{-5}$ (сплав на основі Mg) та $5,5 \cdot 10^{-4}$ м (сплав на основі Zr). Відповідні швидкості охолодження ν_c^* складають $1,3 \cdot 10^7$ і $2,7 \cdot 10^3$ К/с.

Встановлено, що основними факторами, які підвищують схильність розплавів до повного пригнічення процесів кристалізації, є низькі ($\sim 10^{10} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) максимальні значення стаціонарної частоти зародкоутворення I_0^{\max} , а також висока чутливість залежностей $I(\Delta T_r)$ до режиму охолодження розплаву. Досягнута добра узгодженість результатів розрахунків параметрів l_c та ν_c з експериментальними даними, наведеними у літературі.

Після оригінальних розділів дисертації наведено загальні висновки, в яких відображено усі найбільш значущі результати роботи.

В цілому, дисертаційна робота Загорулько І.В. виконана на високому професійному рівні. Вона містить значну кількість результатів експериментальних і теоретичних досліджень, які відповідають критеріям наукової новизни та практичної цінності. За результатами дисертаційних досліджень автором опубліковано 30 робіт: 5 статей у провідних фахових журналах України, 3 з яких входять у міжнародні наукометричні бази даних, 1 стаття у міжнародному науковому збірнику, а також 24 тези доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях та форумах.

Поряд із відзначеними вище численними позитивними результатами, дисертаційна робота Загорулько І.В. має деякі недоліки. До важливих зауважень опонента відносяться наступні:

- 1) В дисертації швидкість гартування з рідкого стану розраховували за величиною єдиної технологічної змінної – товщини швидкозагартованих фольг l . Для методу ГРС, що використовувався в роботі, характерна відносно велика шорсткість вільної поверхні фольг, а, відтак, і значна похибка вимірних значень l . Чи оцінювали точність вимірювань l в роботі?
- 2) У розділі 3 йдеться про отримання нанокристалічних сумішей β -La та метастабільної ОЦК-фази у швидкозагартованих сплавах $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 5 - 8$ ат.%). Справедливість цього припущення автор підтверджує доброю узгодженістю експериментальних та теоретично розрахованих дифракційних картин сплавів, що досліджувалися. На мою думку, доцільно було б додатково дослідити мікроструктуру швидкозагартованих фольг $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 5 - 8$ ат.%) методом просвічувальної електронної мікроскопії, який дозволяє отримувати прямі експериментальні дані щодо кількості й розмірів структурних складових в ультрадисперсних сумішах декількох фаз.
- 3) Одним із важливих наукових результатів, наведених у розділі 3, є отримання у сплавах системи $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x=10-40$ ат.%) метастабільної нанокристалічної ОЦК-фази вихідного хімічного складу, яка утворюється як при гартуванні сплавів з рідкого стану, так і на ранніх стадіях відпалу попередньо аморфізованих зразків. Рентгенографічні оцінки розмірів областей когерентного розсіювання L , виконані за інтегральною напівшириною максимуму (110) та уточнені за допомогою метода моментів, складають 30 – 50 та 6 – 8 нм, відповідно. Коректність значень L , характерних для швидкозагартованих фольг, підтверджена результатами растрової електронної мікроскопії. На мою думку, логічно було б отримати аналогічні дослідження також для фольг, які були отримані у аморфному стані, а при подальшому відпалі зазнали перетворення у супердисперсну метастабільну ОЦК-фазу.
- 4) На рис. 3.10 (с. 92) наведено штрих-рентгенограми ГЦК- та ОЦК-фаз для сплавів $\text{La}_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x < 10$ ат.%), причому, штрих-рентгенограма β -La містить

штрихи двох типів – суцільні і пунктирні. У зв'язку з цим виникає питання, чим відрізняються дві названі системи штрихів на рис. 3.10?

- 5) У розділі 4 досліджено кінетику конкурентної кристалізації чистого лантану в умовах гартування з рідкого стану. З цією метою узгоджено розв'язували рівняння теплопровідності й кінетики кристалізації. Як я розумію, результати розрахункового аналізу мають залежати від теплофізичних властивостей (C_p , k , ρ) металу у рідкому та твердому станах. Невже у довідковій літературі існує така інформація?
- 6) Розділ 5 присвячено теоретичним дослідженням умов повного пригнічення процесів зародження і росту кристалів при швидкому охолодженні металевих розплавів із суттєво різною схильністю до склоутворення. Шляхом узгодженого розв'язання теплової та кінетичної задач автором обчислено критичні значення товщини та швидкості охолодження розплавів l_c та v_c , які забезпечують формування структури, типової для металевих стекол (частка закристалізованого об'єму не перевищує 10^{-2}). Із тексту дисертації випливає, що розраховані значення l_c та v_c узгоджуються із довідковими даними, отриманими експериментально, що свідчить про коректність першого блоку математичної моделі. У цьому зв'язку виникає питання, чи можна підтвердити адекватність результатів другого блоку модельних досліджень, присвяченого визначенню умов, за якими загальна кількість центрів кристалізації, що утворюються в заданому об'ємі за увесь час охолодження, є меншою за одиницю?
- 7) У тексті дисертації підчас зустрічаються русизми. Так, у формулі (1.10) (с. 44) замість українського «якщо» має місце російське «если».

Приведені зауваження не знижують цінності отриманих автором результатів, цікавих для теорії та практики фізики твердого тіла. В цілому, дисертацію можна характеризувати як цілісне, завершене та самостійне наукове дослідження із чіткою структурою та логічно структурованим викладенням матеріалу. Дисертація охайно оформлена та добре вичитана.

Автореферат дисертації повно і адекватно висвітлює її структуру, зміст та висновки.

Вважаю, що дисертація Загорулько І.В. за актуальністю, методичному рівню, науковому змісту та новизні отриманих результатів відповідає усім 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., а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач відділу кристалізації
Інституту металофізики НАН України
імені Г.В.Курдюмова,
доктор фіз.-мат. наук

В.К. Носенко

Підпис В.К. Носенка засвідчую:
вчений секретар Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
канд. фіз.-мат. наук



Є.В. Кочелаб