

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Смолякова Олександра Васильовича «Формування аморфно-кристалічного та квазікристалічного станів у металевих сплавах при лазерних нагрівах», подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Однією із сфер технічного застосування випромінювання імпульсних і безперервних лазерів є поверхнева термічна обробка матеріалів, яка характеризується швидкістю, локальністю за площею та глибиною лазерного опромінювання, можливістю створювати умови для виконання широкого переліку операцій, таких як відпал, твердофазне гартування, оплавлення й хіміко-термічна обробка поверхні та ін. При використанні лазерних джерел процеси нагрівання та охолодження здійснюються з високими швидкостями і супроводжуються формуванням метастабільних мікро-, нано- та квазікристалічних фаз або аморфізацією оплавленої зони. У свою чергу, перелічені метастабільні структурні стани забезпечують суттєве підвищення фізико-механічних, хімічних та інших корисних властивостей, що дозволяє використовувати лазерні термічну і хіміко-термічну обробки з метою покращення експлуатаційних характеристик металевих виробів. Для реалізації даної можливості необхідні надійні знання щодо впливу композиційного і технологічних факторів на структуру і властивості зони лазерної обробки. Отже, виконані в дисертаційній роботі цілеспрямовані теоретичні й експериментальні дослідження особливостей структуроутворення в нерівноважних умовах надшвидких лазерних нагрівів та подальших охолоджень є актуальними, а отримані результати сприяють розв'язанню проблемних металофізичних задач сьогодення.

Другою важливою проблемою, яка існує в сфері досліджень квазікристалічних структур, є уніфікація методології розшифровування відповідних картин рентгенівської дифракції. Для подолання недосконалості сучасних підходів, що використовуються в структурному аналізі квазікристалічних фаз різної симетрії, автором запропоновано новий спосіб моделювання квазіперіодичних структур, перевагою якого є можливість оперувати координатами лише двомірного простору замість гіпотетичних просторів з розмірністю більше трьох.

Дисертаційна робота Смолякова О.В. складається зі вступу, 6 розділів, висновків, переліку використаних джерел та додатку. Загальний обсяг роботи складає 344 сторінки, у тому числі 104 рисунки, 23 таблиці, прелік посилань з 410 найменувань на 44 сторінках та додаток зі списком публікацій здобувача.

**У вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульовано мету і задачі роботи, описано методи досліджень, визначено наукову новизну, практичне значення та особистий внесок здобувача, а також наведено дані відносно апробації матеріалів дисертації, публікацій за темою роботи, її структури та обсягу.

**В першому розділі** виконано огляд літературних даних, в якому узагальнено інформацію про сучасні методи виготовлення, структуру та властивості аморфних і квазікристалічних сплавів. Наведено результати досліджень щодо впливу теплових чинників різної природи на структурні перетворення і відповідні змінення властивостей швидкозагартованих аморфних сплавів (АС). Проаналізовані механізми формування та розпаду метастабільних кристалічних і аморфних фаз. Розглянуто способи описання структури квазікристалів та моделювання процесів утворення квазікристалічних станів, питання про термічну стабільність їх будови та властивостей. Значну увагу приділено аналізу процесів структуроутворення в умовах імпульсної лазерної обробки. Наприкінці першого розділу сформульовані задачі, що вирішувалися в дисертації.

**У другому розділі** обґрунтовано вибір матеріалів для досліджень, запланованих в 3-5 розділах, а також описані методики проведення експериментів. У 3 та 4 розділах дисертації досліджували стрічки металевих стекел на основі системи Fe-Si-B. У 5 розділі поверхню зразків технічно чистого алюмінію (А8) та титанового сплаву ВТ1-0 насичували міддю та перехідними металами (ПМ- Fe, Co, Ni) шляхом оплавлення випромінюванням імпульсного YAG-лазера суміші порошків Cu-Fe, Cu-Co, Cu-Ni дисперсністю 20-50 мкм при різних значеннях щільності потужності лазерного випромінювання ( $q$ ), тривалості ( $\tau$ ) та частоти проходження ( $\nu$ ) лазерних імпульсів. Фазовий склад та мікроструктуру зони лазерного легування контролювали методами рентгенофазового, металографічного аналізів та растрової електронної мікроскопії. Вимірювання мікротвердості, магнітні та резистометричні дослідження аморфних сплавів виконували за стандартними методиками.

**Третій розділ** присвячено експериментальним і розрахунковим дослідженням особливостей кристалізації аморфних сплавів системи Fe-Si-B під впливом імпульсних лазерних нагрівів (ІЛН). До важливіших результатів розділу можна віднести наступні:

1. На думку автора, при опроміненні металевих стекел Fe-B мілісекундними лазерними імпульсами процеси кристалізації відбуваються не на стадії нагріву, а на стадії охолодження після припинення дії лазерного випромінювання.

2. Встановлено, що в умовах ІЛН кристалізація аморфних сплавів носить вибуховий характер та запропоновано емпіричний критерій реалізації цього механізму перетворення.

3. На прикладі аморфного сплаву  $Fe_{80}Si_6B_{14}$  отримані експериментальні докази того, що повна кристалізація аморфної фази не досягається навіть при підвищенні величини  $q$  аж до руйнування стрічкових зразків.

4. Показано, що імпульсні лазерні нагриви швидкозагартованих аморфних стрічок  $Fe_{72}Ni_9Si_8B_{11}$  з охолодженням протилежної поверхні водою дозволяють отримувати двошарові структури типу «частково закристалізований поверхневий шар-аморфна матриця».

**В четвертому розділі** виконані дослідження впливу лазерних нагрівів на магнітні властивості аморфних сплавів на основі Fe та Co. Аналізували змінення петель магнітного гістерезису аморфних стрічок  $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ ,  $Fe_{50}Co_{30}Si_{6,7}B_{13,3}$  та  $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}$  під дією ІЛН у зовнішньому магнітному полі різної орієнтації. Встановлено, що внаслідок сумісного впливу ІЛН та прикладеного магнітного поля у зразках, що досліджувалися, реєструвалася одноосна магнітна анізотропія в напрямку прикладеного поля. Запропоновано механізм виникнення цього ефекту, згідно з яким при імпульсному лазерному нагріві в стрічках фіксуються значні механічні напруги, обумовлені різним ступенем термічного розширення окремих ділянок стрічок, що були нагріті до різних температур. Ці напруги можуть частково релаксувати за рахунок локальних переміщень атомів основного компонента з переважною орієнтацією уздовж зовнішнього магнітного поля.

До числа інтересних наукових результатів четвертого розділу відноситься також висновок про перерозподіл об'ємних часток кластерів двох видів зі структурою, близькою до атомної будови рівноважних кристалічних фаз системи Fe-B на користь кластерів з упорядкуванням, характерним для кристалів  $\alpha$ -Fe. Такі кількісні перетворення кластерної будови АС проявляються в немонотонній зміні магнітних властивостей сплаву  $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$  в залежності від режимів ІЛН.

У найбільшому за обсягом (52 с.) **п'ятому розділі** наведені результати досліджень структурно-фазового стану та мікротвердості, які фіксуються в зоні лазерного легування міддю та ПМ зразків технічно чистого алюмінію А8, доевтектичного силуміну АК9 та титанового сплаву ВТ1-0. Легуючі елементи наносили на робочу поверхню зразків у вигляді обмазки з дисперсних порошків та клею БФ-6. Показано, що лазерне легування зразків А8 з обмазок Cu+Fe, Cu+Co, Co+Ni супроводжуються формуванням дрібнокристалічної гетерофазної структури, до складу якої входить стабільна квазікристалічна  $\psi$ -фаза, та різким зростанням (до 2500 МПа) мікротвердості. При лазерному легуванні алюмінію порошками Cu та Co формується суміш кристалів  $\alpha$ -розчину на основі Al, моноклінної фази  $Al_{13}Co_4$  та квазікристалічної D-фази. Шляхом певного зміння режимів лазерного поверхневого легування квазікристалічна D-фаза була отримана також в зоні лазерної хіміко-термічної обробки силуміну.

У заключній частині 5 розділу досліджували вплив лазерного насичування ПМ на фазовий склад та властивості поверхневих шарів титанового сплаву ВТ1-0. Показано, що обов'язковими елементами фазового складу зони лазерного легування є твердий розчин на основі  $\beta$ -Ti та карбід TiC. Розчинність ПМ у  $\beta$ -Ti, за оцінкою автора, складала 22% Fe; 14,5 % Co та 8 % Ni, а відповідні значення  $H_{\mu}$  - 14 ГПа, (5-6) ГПа та 7 ГПа. Суттєве зростання мікротвердості при лазерному легуванні сплаву ВТ1-0 перехідними металами групи заліза пояснено утворенням в зоні лазерного легування високотвердої ( $H_{\mu} \approx 30$  ГПа) карбідної фази TiC. Причини суттєвої різниці значень  $H_{\mu}$  при використанні різних легуючих елементів не з'ясовані. Неможливість формування квазікристалічної фази зі

стехіометрією  $Ti_2PM$  пояснена недостатньою швидкістю охолодження розплаву при імпульсному лазерному легуванні у порівнянні з відповідними значеннями при гартуванні з рідкого стану методом спінінгування.

Останнє твердження є суперечним і буде спеціально обговорено у критичній частині відгуку.

**В шостому розділі** запропоновано оригінальний спосіб моделювання квазіперіодичних структур, який полягає у рекурентному розмноженні груп вузлів, що мають обертальну симетрію 10-го, 8-го або 12-го порядків. Він дозволяє користуватися лише координатами двовимірного простору, а не гіпотетичних просторів з розмірністю більше трьох. Доведено, що ідентифікування дифракційних картин від квазікристалів з осями симетрії 10-го, 8-го та 12-го порядків можна здійснювати за допомогою тільки трьох індексів (NML), причому, лінійна комбінація індексів N та M дає інформацію про інтенсивність відповідних дифракційних максимумів.

Встановлено, що метод рекурентного розмноження груп вузлів дозволяє визначити дифракційні рефлекси на електронограмах, які відповідають основним векторам оберненого простору. Запропонований метод є придатним для аналізу атомної структури квазікристалів, а варіювання чисельних значень параметрів моделі дає можливість для опису різновидів квазікристалічних структур.

Після оригінальних розділів наведено 12 загальних висновків, які відбивають усі найбільш значущі результати роботи.

Дисертація виконана на високому професійному рівні та відповідає критеріям наукової новизни й практичної цінності. Ступінь новизни досліджень, виконаних у дисертаційній роботі Смолякова О.В., визначається тим, що багато результатів отримано автором уперше. Зокрема, встановлено, що при імпульсному лазерному нагріві кристалізація аморфних сплавів системи Fe-B здійснюється за вибуховим механізмом, експериментальним проявом якого було короткочасне ( $\sim 0,2$  с) світіння зразків в зоні лазерного опромінення.

До нових у науковому відношенні слід віднести також результати магнітометричних досліджень, згідно з якими під дією лазерних нагрівів швидкозагартованих аморфних сплавів системи Fe-Si-B здійснюється перерозподіл об'ємних часток двох видів кластерів з атомною координацією, близькою до структури рівноважних кристалічних фаз у напрямку збільшення відносної кількості кластерів з розташуванням атомів, подібним до структури  $\alpha$ -Fe. Цей ефект проявляється у немонотонній зміні магнітних властивостей сплавів в залежності від режимів імпульсного лазерного нагріву.

Вперше показано, що лазерне поверхнєве легування алюмінію порошками міді та перехідних металів (Fe, Co, Ni) призводить до утворення в поверхневих шарах дисперсної гетерофазної структури, до складу якої, в залежності від комбінацій легуючих елементів та режимів лазерної обробки, входять квазікристалічні  $\psi$ - та D-фази. Наявність квазікристалічних фаз є

основним чинником поверхневого зміцнення, яке фіксується за показниками мікротвердості.

До числа нових наукових результатів, безумовно, відноситься й запропонований автором спосіб моделювання квазіперіодичних структур. Даний спосіб полягає в рекурентному розмноженні групи вузлів, що визначаються базисними векторами та мають осі симетрії, заборонені класичною кристалографією. В рамках запропонованої моделі вперше встановлено, що для індексації дифракційних максимумів від квазікристалів з осями симетрії 10-го, 8-го та 12-го порядків достатньо лише трьох індексів (NML), подібних індексам Міллера.

Показниками практичної цінності результатів дисертаційної роботи є захищені трьома патентами України на винахід способи лазерного зміцнення поверхневих шарів титанових сплавів, а також спосіб модифікації магнітних властивостей аморфних феромагнітних стрічок. До цього ж класу результатів відноситься патент України на корисну модель, в якому наведено спосіб створення на поверхні Al-сплавів твердого покриття, що містить квазікристалічні фази.

Отримані в дисертації результати експериментальних і модельних досліджень впроваджені у навчальний процес підготовки здобувачів другого рівня вищої освіти за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» в Запорізькому національному університеті. Вони можуть бути використані також у ВНЗ України, які займаються проблемами створення та досліджень металевих стекол, нано- та квазікристалічних матеріалів.

Поряд з відміченими вище позитивними рисами дисертаційної роботи Смолякова О.В., вона, з точки зору опонента, має і деякі недоліки, обговорення яких передбачено процедурою захисту. До основних зауважень відносяться наступні:

1. Спосіб ілюстрації змінень рентгенівських дифракційних картин аморфних стрічок сплавів системи Fe-Si-B в залежності від виду та режимів термічної обробки, використаний на рис. 3.1-3.3, 3.5, 3.6 дисертації, є невдалим, оскільки, окрім подиву, ці рисунки не викликають жодних емоцій.

2. Запропонована у підрозділі 3.3 модель поліморфної кристалізації не підходить для аморфних сплавів, які кристалізуються з утворенням гетерофазних структур. Крім цього, у даній моделі розраховуються залежності  $T(t)$  та  $x(t)$ , що відповідають охолодженню модельного сплаву  $Fe_{75}B_{25}$  від різних початкових температур, хоча, згідно з поставленими у дисертаційній роботі задачами, мова має йти про кристалізацію аморфних стрічок системи Fe-B в умовах імпульсного лазерного нагріву. Недоліком моделі є також те, що вона не враховує наявність у вихідній структурі металевих стекол так званих «гартівних зародків», які можуть бути джерелом альтернативного ростового механізму кристалізації при нагріві аморфних стрічок.

3. На с. 128, 129 мова йде про те, що збільшення температури нагрівання аморфних стрічок на декілька десятків градусів може призводити до зростання швидкості утворення кристалічних зародків  $I$  і швидкості росту

и кристалів на 2-3 порядки. Це твердження не відбиває реального характеру взаємозв'язків температури з параметрами  $I$  та  $u$ , оскільки в різних інтервалах значень  $T$  ці параметри можуть змінюватися як узгоджено, так і за протилежно спрямованими залежностями (наприклад,  $I \downarrow$ ,  $u \uparrow$ ).

4. У розділі 4 досліджено вплив наведених механічних напруг при імпульсних лазерних нагрівах на магнітні властивості аморфного сплаву  $Fe_{76}Si_{13}B_{11}$ , який є магнітострикційним матеріалом. Дослідження були б більш повними, якби вони були виконані і для сплаву  $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$  з нульовою магнітострикцією.

5. В тексті дисертації та автореферату неодноразово відмічається, що однозначно ідентифікувати фазовий склад зони лазерного легування методом оптичної мікроскопії неможливо внаслідок високого ступеня дисперсності структури. До того ж, наведені на рисунках 3.11, 3.19 дисертації мікроструктури мають низьку якість. Отже, не зрозуміло, навіщо використовувати метод оптичної мікроскопії для таких складних у металографічному відношенні об'єктів? Мабуть доцільніше було б використання методу растрової електронної мікроскопії.

6. На с. 226, 227 дисертації автор стверджує, що збільшення частоти проходження лазерних імпульсів  $\nu$  забезпечує збільшення глибини та відповідне зниження швидкості охолодження розплаву, внаслідок чого кількість дисперсних інтерметалідів та рівень  $H_{\mu}$  досягають максимальних значень. При подальшому зростанні  $\nu$  до 15 та 17 Гц значення  $H_{\mu}$  знижувалися за рахунок зменшення кількості включень проміжних фаз. Чим пояснюється немонотонна залежність кількості інтерметалідів та значень  $H_{\mu}$  від  $\nu$ ?

7. Як витікає з результатів рентенофазового аналізу, наведених у п'ятому розділі дисертації, в зоні лазерного насичення алюмінію міддю та залізом фіксуються гетерофазні структури, до складу яких входять  $\psi$ -,  $\beta$ -,  $\theta$ - та  $\varepsilon$ -фази, що мають різну стехіометрію та атомну будову. В процесі відпалів додатково з'являються  $\omega$ -,  $\alpha$ - та  $\lambda$ -фази. Причому жодна з фаз, що утворюються на стадії лазерного легування, повністю не щезає при подальшій термічній обробці. Чи означає цей факт, що в умовах лазерного легування алюмінію сумішню порошоків  $Cu$  та  $Fe$  фіксуються лише рівноважні фази системи  $Al-Cu-Fe$ , або режими термічної обробки, включаючи тривалі відпали при 773 К, були недостатніми для повного розпаду метастабільних фаз?

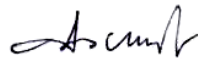
8. Неможливість формування квазікристалічної фази зі стехіометрією  $Ti_2$  ПМ пояснюється недостатньою швидкістю охолодження розплаву при лазерному поверхневому легуванні у порівнянні зі значеннями  $\nu$  при гартуванні з рідкого стану методом спінінгування. Вважаю це твердження сумнівним, оскільки в умовах лазерного оплавлення встановлюється ідеальний тепловий контакт між розплавом та неоплавленими ділянками базового матеріалу, у той час, як в методах ГРС швидкість охолодження лімітується величиною коефіцієнта тепловіддачі  $\alpha$  на межі розплав-підкладка.

Висловлені вище зауваження не порушують сутності роботи, що рецензується, і не знижують її численних достоїнств. В цілому дисертацію можна характеризувати як цілісне, закінчене та самостійне наукове дослідження з логічною структурою та чітким викладенням матеріалу.

Автореферат дисертації повно і адекватно відбиває її загальний зміст і основні здобутки. У роботі не використані матеріали кандидатської дисертації.

З урахуванням актуальності, новизни, фундаментального та практичного значення отриманих результатів вважаю, що дисертаційна робота Смолякова О.В. «Формування аморфно-кристалічного та квазікристалічного станів у металевих сплавах при лазерних нагрівах» повністю задовольняє вимоги «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 зі змінами, введеними у 2015 р., які пред'являються до докторських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора 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

Учений секретар ДДТУ



Л.М. Сорокіна