

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Инги Евгеньевны Пермяковой «Эволюция структуры, свойства аморфных сплавов и аморфно-нанокристаллических композитных материалов при внешних воздействиях», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

АКТУАЛЬНОСТЬ

Аморфные сплавы вызывают повышенный интерес благодаря своей особой структуре и уникальным свойствам. Высокая прочность при низком модуле упругости, большой предел упругой деформации, высокая твердость, низкий коэффициент трения, хорошая устойчивость к коррозии и износу обеспечивают большой потенциал для различных применений аморфных сплавов. Так же большой научный и практический интерес представляют металлматричные композиты, поскольку современная техника и электроника нуждаются в перспективных материалах с повышенными свойствами. Получение и разработка аморфных металлических сплавов и композитов с улучшенными свойствами является важным, актуальным и активно развиваемым направлением современного физического материаловедения.

Характерной особенностью аморфных сплавов является то, что их деформация при комнатных температурах осуществляется преимущественно за счёт формирования и движения полос сдвига – узких, толщиной 10-50 нм, плоских зон деформации. Такая особенность приводит к тому, что при растяжении аморфные сплавы демонстрируют крайне низкую пластичность: – первая же образовавшаяся полоса сдвига становится концентратором напряжений и деформация по ней происходит вплоть до разрушения образца. При этом при осадке или изгибе, когда помимо растягивающих напряжений появляются ещё и сжимающие, аморфные сплавы могут показывать значительную пластичность. В настоящее время активно развиваются исследования, посвященные способам улучшить пластичность и другие механические характеристики за счёт структурных модификаций аморфных сплавов. Одним из наиболее технологически приемлемых способов модификаций структуры аморфных сплавов является термическая обработка. Другими, менее развитыми и более сложными направлениями модификаций структуры, являются обработка лазерным облучением и кручение под высоким давлением. Данные виды обработок позволяют достичь уникальных характеристик, недостижимых традиционным термическим нагревом. Вышесказанное определяет безусловную актуальность выбранной тематики и комплекса исследований, выполненных в представленной диссертации Инги Евгеньевны Пермяковой, и направленных на установление физических закономерностей формирования свойств и структурных превращений в аморфных сплавах при их термической обработке, лазерном облучении, кручении под высоким давлением, а так же на разработку аморфно-

нанокристаллических композитов из аморфных лент разного состава и взаимонерастворимых в обычных условиях металлов Cu-Nb.

СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы, списка сокращений и аббревиатур.

Введение включает все необходимые пункты – актуальность направления исследований, степень разработанности темы, данные об объектах и методах исследования, цель, задачи, положения, выносимые на защиту, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, степень обоснованности научных положений и достоверности результатов, информацию об апробации результатов, связь работы с научными программами и темами, сведения о публикациях, личном вкладе автора, объёме и структуре работы.

В **1 главе** изложены результаты исследований изменения структуры и свойств аморфных сплавов (АС) – быстрозакаленных лент на основе переходных металлов и металлоидов (В, Si) при печном отжиге.

Исследования проведены на целой серии сплавов, обладающих специфическими особенностями – $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$, $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$, $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$, $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$, $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$, $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$. Показано, что нагрев АС стимулирует структурные изменения, включая структурную релаксацию, формирование смешанного аморфно-нанокристаллического состояния с разной долей кристаллической составляющей, а затем – образование полностью нанокристаллического состояния. Установлены особенности кристаллизации каждого выбранного сплава и структурные параметры (объемная доля, размер) выделяющихся фаз. Изучено влияние структурных превращений на механические свойства материала, явление вязко-хрупкого перехода, упрочнение, пластификацию. Установлена зависимость микротвёрдости от объёмной доли кристаллической фазы при отжиге АС, предложено ее объяснение на основе уравнения Орована для кристаллов. Установлены особенности и закономерности изменения магнитных и коррозионных свойств АС $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ и «Finemet» при печном нагреве. Предложены оптимизированные режимы термической обработки, приводящие к требуемому комплексу свойств в АС и аморфно-нанокристаллических композитах, созданных на их основе.

Проведены уникальные, тонкие и объёмные ПЭМ-исследования по установлению актов взаимодействия полос сдвига с сформированными при отжиге нанокристаллами различных размеров, распределёнными по аморфной матрице.

Установлены особенности деформации и разрушения АС в процессе их индентирования на эластичной подложке в соответствии с их структурным преобразованием из аморфного в кристаллическое состояние при нагреве.

2 глава посвящена исследованию влияния короткоимпульсного лазерного облучения на ленты АС $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$

и созданию композитов с аморфной и нанокристаллической составляющими, применяя лазерный дизайн поверхности АС.

Проведено предварительное компьютерное моделирование в среде Mathcad температурных полей на поверхности и по сечению лент АС при воздействии эксимерного УФ лазера. Проведена обработка лент по предложенным режимам лазерного облучения, результаты проанализированы с учетом данных моделирования, подобраны режимы получения разных вариантов композитов: аморфная фаза – кристаллические слои или области. Изучена морфология поверхности выбранных аморфных сплавов при действии используемого лазера, показана возможность устранять дефекты на поверхности ленточных АС. Установлены изменения магнитных характеристик лент АС при облучении по различным режимам. Показаны различия в особенностях кристаллизации АС при лазерной обработке в сравнении с обычным отжигом. Установлены режимы лазерной обработки, обеспечивающие повышение микротвёрдости лент АС.

3 глава посвящена установлению закономерностей преобразования структуры и свойств аморфных сплавов при деформации в камере Бриджмена на примере АС ленты $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{V}_{18}$. Установлено упрочнение в две стадии: наличие двух максимумов микротвердости при нарастании числа оборотов в процессе кручения под высоким давлением (КВД). Природа данного эффекта рассмотрена с учетом структурных исследований и анализируется в совокупности с эффектами наличия пиков упрочнения при отжиге и лазерном облучении. Исследованы морфологические особенности образующихся полос сдвига при деформации образцов в камере Бриджмена. Интересные результаты получены при исследовании травления полос сдвига. Выявлен режим КВД, способствующий образованию нанокристаллической структуры в АС системы Co-Fe-Cr-Si-V с оптимальным набором свойств (магнитных и коррозионных).

В **4 главе** реализована идея формирования слоистых аморфно-нанокристаллических композитов с использованием возможностей больших деформаций, осуществляемых при КВД. В работе были применены два принципиально различных методических приёма: 1) консолидация при КВД лент АС $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{V}_{20.2}$ и АС $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{V}_{17.2}$, полученных закалкой из расплава; 2) КВД нанокристаллических ламинатов Cu-Nb , полученных в ходе предварительной многократной пакетной (аккумулирующей) прокатки. Установлены закономерности структурных трансформаций и взаимного перемешивания лент при КВД, и проведено сравнение с воздействием КВД на индивидуальные ленты АС $\text{Fe}_{53.3}\text{Ni}_{26.5}\text{V}_{20.2}$ и АС $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{V}_{17.2}$. Обнаружен интересный и важный эффект: усреднённое значение микротвёрдости (HV) композита после КВД превосходит значения HV для его отдельных аморфных составляющих, из которых он образован. Наблюдаемый синергетический эффект неаддитивности значения HV связан с взаимным массопереносом компонентов аморфных составляющих в процессе КВД.

Помимо микротвердости исследован характер трещиностойкости, а также магнитных характеристик (удельной намагниченности насыщения и

коэрцитивной силы) слоистых композитов на базе АС при разном числе оборотов.

В наноламинатах «медь-ниобий» при определенных степенях деформации КВД, благодаря комплексному привлечению взаимодополняющих структурных методов исследований (ПЭМ-высокого разрешения, ЭДС, РСА), зафиксирован частичный переход из кристаллического состояния в аморфное на межфазных границах. Кроме того, с помощью КВД-обработки удалось достичь увеличения микротвёрдости нанокompозитов Cu/Nb в три раза.

Заключение диссертации включает в себя 17 итоговых выводов, сделанных по всей совокупности исследований.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

В диссертационной работе получен ряд новых и интересных научных результатов:

– Впервые установлено, что явление охрупчивания в аморфных сплавах имеет две взаимосвязанные структурные причины: спад сопротивления развитию магистральных трещин и снижение склонности к пластическому течению в аморфной матрице. Двухстадийное снижение микропластичности (т.е. уменьшение поверхностной плотности полос сдвига и их длины) предшествует макроскопическому вязко-хрупкому переходу отожжённых лент АС.

– Впервые на основании детального анализа ПЭМ-изображений проведена систематизация актов взаимодействия между наночастицами кристаллических фаз и полосами сдвига в аморфно-нанокристаллических композитах, полученных при отжиге АС, и предложена их классификация. Выявлено, что приоритетной причиной смены механизмов является размер наночастиц.

– Впервые обнаружен пластифицирующий эффект (возрастание параметра трещиностойкости K_{Ic}) в области температур перехода в аморфно-нанокристаллическое состояние для ряда АС на основе железа и кобальта. Предложен оригинальный механизм торможения развивающихся квазихрупких трещин в окрестностях наночастиц, обогащённых атомами металлоидов на основе анализа структуры в аморфных сплавах, показывающих данное явление.

– Впервые, применительно к АС был реализован двухэтапный методический подход к лазерной обработке по принципу «численное моделирование для определения необходимых параметров лазерного воздействия → опытная реализация лазерного облучения по рассчитанным параметрам». Это позволило целенаправленно модифицировать поверхность и объём АС в зависимости от параметров лазерной установки и теплофизических свойств исходных материалов: достигать односторонней их кристаллизации, формировать двух-, трехслойные структуры типа "кристаллическое-аморфное-кристаллическое", плавно регулировать толщину кристаллического слоя и частично его фазовый состав, создавать аморфно-нанокристаллические композиты, представляющие собой аморфную матрицу, армированную

кристаллическими областями, которые сформированы в строго заданных технологических позициях.

– Впервые для АС $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ изучен эффект неоднородного травления в области полос сдвига. Установлено, что интенсивное травление полос сдвига, сформировавшихся при пластической деформации АС, обусловлено сегрегацией атомов металлоидов на неконтактной поверхности ленты, полученной быстрой закалкой.

– Впервые установлен синергетический эффект упрочнения гибридного аморфно-нанокристаллического композита, из чередующихся слоёв аморфных сплавов на основе Fe-Ni-B и Co-Fe-Cr-Si-B, сформированного при КВД при $4 < N < 9$. В этом случае усреднённое значение HV композита превосходит значение микротвёрдости его отдельных составляющих – АС лент, из которых он образован, после воздействия КВД.

– Впервые для аморфно-нанокристаллического композита, образованного из АС $\text{Fe}_{53.9}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$ и $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$, с помощью современных методов исследования структуры установлены три стадии эволюции его структурно-фазового состояния. На первой стадии сплавы деформируются относительно независимо друг от друга, обеспечивая лишь механическое “сцепление” соседних слоёв. На второй стадии идет межфазное взаимодействие в тонких приграничных областях с образованием боридных фаз, которое ответственно за эффект синергетического роста HV . Наблюдается частичное вихревое перемешивание, фрагменты слоистой структуры всё ещё сохраняются. На третьей стадии – переносимые вихревые потоки вещества коагулируют вплоть до полного перемешивания и образования нового гибридного гомогенного многокомпонентного сплава.

– Впервые для наноламинатов Cu-Nb, полученных многократной пакетной прокаткой, установлено, что постепенное измельчение их нанокристаллической структуры в ходе КВД сопровождается локальной аморфизацией с сохранением общей ориентации составляющих структуры и увеличением прочности в 3 раза. В наноламинатах Cu-Nb экспериментально обнаружено образование областей с аморфной структурой, связанных с межфазными границами раздела после деформации с высокой степенью при КВД.

Новизна перечисленных пунктов обоснована, научный интерес несомненен.

ПРАКТИЧЕСКАЯ, ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Представленные в диссертации результаты обладают необходимой практической значимостью и имеют несомненный интерес для понимания фундаментальных основ структурно-фазовых превращений в аморфных сплавах при внешних воздействиях различного типа и их связи с физическими и механическими свойствами. Данные диссертации дают подробную картину трансформации структур, кристаллизации аморфных сплавов при термической, лазерной и КВД обработках. С использованием разработанных подходов возможно осуществлять контролируруемую оптимизацию структуры

аморфных сплавов и, соответственно, совокупности эксплуатационных свойств.

Полученные данные по лазерному дизайну аморфных сплавов позволяют выбрать режимы обработки для модификации (сглаживания) поверхности лент, а также за счет структурных изменений варьировать магнитные характеристики выбранных аморфных сплавов. Перспективно применение лазерной обработки для создания прототипов миниатюрных манипуляторов (микроразжимов, микро- и нанопинцетов) на основе аморфно-кристаллического быстрозакаленного сплава Ti-Ni-Cu с эффектом двусторонней памяти формы для задач медицины, биологии, микро- и наноэлектроники.

Результаты работы доказывают большие возможности технологии КВД для их последующего эффективного внедрения в модернизированные технологические цепочки в будущем. Благодаря КВД удастся формировать гибридные материалы с необычной структурой и улучшенными физическими свойствами, а также получать новые знания фундаментального характера для понимания структурно-фазовых превращений в металлических материалах при чрезвычайно больших пластических деформациях.

Полученные в диссертации результаты могут быть рекомендованы и полезны для научно-исследовательских учреждений и промышленных предприятий, занимающихся интенсивным изучением, внедрением, изготовлением аморфных и аморфно-нанокристаллических сплавов (например, Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Институт физики твердого тела РАН, Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, научно-производственное предприятие «Гаммамет», Ашинский металлургический завод). Результаты могут быть использованы в учебном процессе для спецкурсов в ВУЗах страны – МГТУ им. Н.Э. Баумана, МФТИ, НИЯУ МИФИ, НИТУ МИСиС (Москва); СПбГУ, СПбПУ (Санкт-Петербург); ТулГУ (Тула); УГАТУ, УУНИТ (Уфа); ТГАСУ (Томск); СибГИУ (Новокузнецк); ИГУ (Иркутск); ВГУ, ВГПУ (Воронеж); КФУ (Казань) и др.

СТЕПЕНЬ ОБОСНОВАННОСТИ НАУЧНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ, ВЫВОДОВ И ДОСТОВЕРНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты, полученные соискателем с использованием различных взаимодополняющих методов исследования и высокотехнологичного оборудования, хорошо согласуются между собой и не противоречат экспериментальным данными других авторов и научных групп, что свидетельствует об их достоверности, а также об объективности положений и выводов, сделанных на их основе.

Полученные в диссертации результаты исследований прошли достойную апробацию соискателем на научных мероприятиях различного уровня (симпозиумах, конференциях, научных школах, семинарах) и хорошо

известны российским и зарубежным ученым-исследователям, активно работающим по данной тематике.

Результаты диссертации опубликованы в полной мере. Основное содержание диссертации изложено в 5 главах монографий и 46 статьях журналов из перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК или входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования Scopus, Web in Science. Имеются статьи в высокорейтинговых журналах (в частности, «Metals»), а также статьи в престижных российских журналах («Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики», «Известия ВУЗов. Физика», «Известия РАН. Серия физическая», «Материаловедение», «Доклады РАН» и т.д.).

Можно отметить, что монографии с участием автора диссертации (в частности, А.М. Глезер, И.Е. Пермякова, В.Е. Громов, В.В. Коваленко Механическое поведение аморфных сплавов – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2006. – 416 с.), в которых изложены результаты автора, являются важнейшими русскоязычными литературными источниками по проблематике аморфных сплавов и их физическим и механическим свойствам.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертационной работы, написан грамотно, структурирован логично и отвечает всем нормативным требованиям.

Диссертация по своим цели, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует следующим пунктам **паспорта специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния** (отрасль науки – физико-математические): п.1 Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления; п.3 Теоретическое и экспериментальное изучение свойств конденсированных веществ в экстремальном состоянии (сильное сжатие, ударные воздействия, сильные магнитные поля, изменение гравитационных полей, низкие и высокие температуры), фазовых переходов в них и их фазовых диаграмм состояния; п.4 Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ; п.6 Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.

ЗАМЕЧАНИЯ

1. В работе на стр. 50 дано объяснение охрупчивания АС сплавов в процессе структурной релаксации при температурах ниже T_{cryst} . «Таким образом, ключевым фактором для охрупчивания аморфных лент после термической обработки могут являться напряжения, вызванные структурным,

композиционным или магнитным видом неоднородности». Однако необходимо было упомянуть, что в литературе известно объяснение охрупчивания АС в связи со снижением доли избыточного свободного объёма, о чем и упоминается на стр. 55 диссертации.

2. В разделе «1.5 Явление пластификации» (стр. 64)» представлены результаты определения критерия вязкости разрушения АС $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$. Данный критерий определялся на основе анализа картины полос сдвига у отпечатка индентирования. Но собственно фотографии отпечатков индентора на АС в различных состояниях не представлены, хотя это бы улучшило восприятие результатов. И результаты данного раздела было бы целесообразно проанализировать совместно с результатами раздела «1.8 Морфология деформации и разрушения отожжённых лент аморфных сплавов при индентировании, стр. 79», результаты которого так же основаны на анализе картины полос сдвига и трещин у отпечатка индентирования.
3. В диссертации проведены системные исследования поведения АС при таких внешних воздействиях как термообработка, облучение лазером, интенсивные пластические деформации в камере Бриджмена. В качестве рекомендации интересно бы было изучить комбинирование этих воздействий, а также применение возможностей ультразвуковой обработки, которая также может стимулировать при определенных режимах как «омоложение», так и наноструктурирования АС.

Данные замечания не снижают положительную оценку работы. Диссертация соискателя является целостным научным исследованием, в рамках которого получены новые результаты высокого уровня, представляющие несомненную, как практическую, так и фундаментальную ценность.


ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Пермяковой И.Е. «Эволюция структуры, свойства аморфных сплавов и аморфно-нанокристаллических композитных материалов при внешних воздействиях» является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены и проанализированы результаты высокого уровня по установлению фундаментальных закономерностей формирования неординарных структурных состояний с сосуществованием в материале аморфных и кристаллических фаз, за счет различных способов обработок, обеспечивающих набор уникальных служебных свойств. Работа имеет большое значение для физики конденсированного состояния и индустрии наноматериалов, вносит заметный вклад в решение масштабной научной проблемы получения новых многофункциональных материалов и развития прогрессивных технологий их обработки.

Считаю, что по актуальности, научной новизне, обширному объему и качеству экспериментального материала, практической значимости, по совокупности полученных результатов диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к докторским диссертациям в

соответствии с пп.9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, а её автор, Пермякова Инга Евгеньевна, достойна присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния».

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОППОНЕНТ:

Ведущий научный сотрудник  Гундеров Дмитрий Валерьевич
лаборатории физики твердого тела,
Институт физики молекул и кристаллов
– обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского федерального
исследовательского центра Российской академии наук,
доктор физико-математических наук по специальности
01.04.07 – физика конденсированного состояния

Почтовый адрес: 450075 Республики Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября,
д. 151.

Телефон: +7(927)635-37-44

Электронная почта: dimagun@mail.ru

17 августа 2023 г.

Подпись Д.В. Гундерова заверяю:

Ученый секретарь
ИФМК УФИЦ РАН,
к.ф.-м.н.



Бунаков Андрей Анатольевич