

## **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 работы***

Востребованность композитов с металлической матрицей сильно возросла за последние годы, поскольку запросы современной промышленности (машиностроение, микроэлектроника, авиационно-космическое производство и т.д.) остро нуждаются в таких передовых материалах, а также в инновационных технологиях их получения. Выбор подходящего матричного материала зависит от требуемых особых свойств композита. С учетом этого, внимание физиков, материаловедов, металлургов, химиков, технологов сейчас сфокусировалось на потенциальных возможностях аморфных металлических сплавов при разработке новых комбинаций композитов.

Аморфные сплавы (АС) получают преимущественно по достаточно простой технологии – закалкой из расплава в виде тонких лент с высоким отношением площади поверхности к объему и низкими производственными затратами. Они обладают исключительными свойствами, такими как повышенная прочность в сочетании с хорошей пластичностью, коррозионная стойкость и высокий уровень магнитных характеристик. Несмотря на значительные продвижения в изучении структурообразования и свойств, много проблем остаются нерешенными, например, негомогенный характер пластической деформации, хрупкость при повышенных температурах, ограниченные размеры и качество поверхности, сложный подбор комбинаций стеклообразующих компонентов, отсутствие единой и непротиворечивой структурной модели, трудности в прогнозировании свойств. Частичный перевод АС в кристаллическое состояние стал действительно привлекателен в области фундаментальных исследований и промышленных применений. Наряду с использованием простой термической обработки, важно задействовать для нанокристаллизации АС и более продвинутые технологии модификации структур. В контексте этого тематика и комплекс исследований, выполненных в представленной диссертации Инги Евгеньевны Пермяковой, весьма актуальны т.к. как направлены на установление физических закономерностей формирования свойств, структурных превращений в АС при внешних воздействиях (отжиге, лазерном облучении, кручении под высоким давлением) и разработку принципов создания аморфно-нанокристаллических композитов (АНК) с улучшенными физико-механическими характеристиками.

### ***Структура и краткое содержание диссертации***

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

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

В первой главе представлены результаты исследования эволюции свойств и структуры АС на основе переходных металлов при термической обработке. При мере нагрева АС претерпевают структурные переходы – от аморфного к аморфно-нанокристаллическому состоянию, а затем – к полностью нанокристаллическому. В контексте этого, в диссертации изучено как механизм кристаллизации и структурные параметры выделяющихся фаз сказываются на механических характеристиках материала. Особое внимание уделено экспериментальному наблюдению и аналитическому обоснованию явлений охрупчивания, пластификации и упрочнения. Кроме того, изучено поведение магнитных и коррозионных свойств АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  и  $\text{Fe}_{78.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  при отжиге. Даны рекомендации по оптимальным режимам термообработки способствующим наилучшему сочетанию свойств АС и аморфно-нанокристаллических композитов.

Предложена оригинальная методика оценки микропластичности АС при нагреве (по поверхностной плотности полос сдвига и их длины) при микроиндентировании. С помощью ПЭМ-исследований идентифицированы и классифицированы механизмы взаимодействия полос сдвига с нанокристаллами, распределенными по аморфной матрице.

Изучена морфология деформации и разрушения АС после локального нагружения по мере перехода из аморфного в кристаллическое состояние при отжиге. Индентирование лент АС на эластичной подложке позволяет осуществить экспресс-оценку их структурного состояния. Это возможно, поскольку вследствие образующиеся под индентором картины деформации и разрушения, как показали исследования соискателя, весьма структурно-чувствительны и имеют характерные отличительные черты в определённых температурных диапазонах отжига.

Вторая глава посвящена изучению влияния лазерного воздействия на АС, а также получению на их базе аморфно-нанокристаллических композитов за счет селективного лазерного облучения.

В начале этой главы дан обстоятельный обзор литературных сведений по данной тематике. Далее, на основе предварительного моделирования распределения температур по поверхности и глубине АС при облучении эксимерным лазером были подобраны конкретные режимы для получения разных вариантов композитов, содержащих кристаллические слои или области, внедренные в аморфную матрицу. Детально исследованы морфологические особенности модификации поверхности АС на основе кобальта и железа. Выявлены упрочняющие эффекты, показана возможность

устранять несовершенства на поверхности лент АС, изменять магнитные характеристики при определенных режимах облучения. Обнаружена смена механизма кристаллизации АС, выделение фаз в иной последовательности при лазерном отжиге в сравнении с обычным печным нагревом.

В *третьей главе* обсуждаются экспериментальные данные, касающиеся трансформации структуры и отклика свойств АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  при кручении под высоким давлением (КВД). Обнаруженное двухстадийное упрочнение (два пика микротвердости при усилении степени деформации) сопоставляется с аналогичным эффектом при отжиге и лазерном облучении. Обсуждается природа данного явления с привлечением структурных методов. Изучены морфология формирующихся полос сдвига при КВД. Исследован эффект неоднородного травления полос сдвига.

Предложен режим обработки КВД, способствующий формированию нанокристаллической структуры в АС  $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$  с сохранением высокого уровня магнитных и коррозионных свойств: при  $N = 2-3$  оборота подвижной наковальни и давлении 4 ГПа.

Изготовление многослойных гибридных материалов – это новая концепция, которую можно использовать для повышения прочности материалов без потери их пластичности. Физические свойства данного класса материалов можно варьировать в широких пределах под различные научно-технические задачи за счет изменения толщины и последовательности слоев. В *четвертой главе* диссертантом как раз показана возможность создания новых многослойных аморфно-нанокристаллических композитов, привлекая инновационную технологию генерирования интенсивных пластических деформаций в специализированной установке – камере Бриджмена:

- а) при консолидации в условиях КВД быстрозакаленных лент АС разных по химическому составу ( $\text{Fe}_{53.9}\text{Ni}_{26.5}\text{B}_{20.2}$  и  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ ) и механическим свойствам;
- б) КВД исходно нанокристаллических ламинатов Cu-Nb, полученных в ходе предварительной многократной пакетной прокатки.

Изучено механическое и магнитное поведение слоистых АНК на базе АС. Комплексное привлечение просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, а также времяпролётной масс-спектрометрии позволило объяснить синергию упрочняющих эффектов в них.

Благодаря детализированному структурному анализу деформационно-индуцированных наноламинатов Cu/Nb на определенных стадиях КВД обнаружен частичный переход из кристаллического состояния к аморфному на межфазных границах и трехкратное увеличение микротвёрдости.

В заключении представлено 17 выводов по диссертации.

Восхищает скрупулёзная работа автора с *литературными источниками* и их анализом. Всего 393 ссылки, среди которых есть ссылки на диссертации, книги, статьи из журналов зарубежных и российских ученых в широкой ретроспективе по тематике диссертации. Также много современных источников (за последние пять лет) в исследуемой области.

## Научная новизна

В диссертационной работе получен ряд оригинальных, новых и важных с научной точки зрения результатов:

– Впервые установлено, что явление охрупчивания в АС имеет две взаимосвязанные структурные причины: резкий спад сопротивления развитию магистральных квазихрупких 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 обнаружен пластифицирующий эффект (возрастание параметра  $K_{1c}$ ) в области температур перехода в аморфно-нанокристаллическое состояние для ряда АС на основе железа и кобальта. Проведён анализ структурных параметров, соответствующих данному явлению, и предложен оригинальный механизм торможения развивающихся квазихрупких трещин в окрестности наночастиц, обогащённой атомами металлоидов.

– Впервые установлен синергический эффект упрочнения гибридного аморфно-нанокристаллического композита, сформированного при КВД из чередующихся слоёв АС на основе Fe-Ni-B и Co-Fe-Cr-Si-B, при  $4 < N < 9$  (т.е. усреднённое значение микротвёрдости композита превосходит значение микротвёрдости его отдельных составляющих – аморфных сплавов, из которых он образован).

– Впервые для АНК, образованного из АС  $Fe_{53.9}Ni_{26.5}B_{20.2}$  и  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{10.3}B_{17.2}$ , с помощью ПЭМ, РСА и времяпролётной масс-спектрометрии установлены три стадии эволюции его структурно-фазового состояния. На первой стадии сплавы, деформируются достаточно 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 неаддитивного (синергического) упрочнения. 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. Структурными методами в наноламнатах Cu-Nb экспериментально обнаружено образование областей с аморфной структурой, связанных с межфазными границами раздела после высокой степени деформации при КВД.

– Впервые для АС  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$  изучен эффект неоднородного травления: рассмотрена связь дефектов атомного уровня локализации с неоднородной пластической деформацией. Установлено, что интенсивное

химическое травление полос сдвига, сформировавшихся при пластической деформации АС, обусловлено сегрегацией атомов металлоидов на неконтактной поверхности ленты, полученной спиннингованием.

– 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». Использование расчётных моделей тепловых полей в процессе облучения УФ эксимерным лазером позволило эффективно и целенаправленно модифицировать поверхность и объём АС в зависимости от энергетических 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 АНК представляющих собой аморфную матрицу, армированную кристаллическими областями, которые сформированы в строго заданных технологических позициях.

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

### ***Практическая, теоретическая значимость***

Проведенные исследования дают понимание причин формирования структур при кристаллизации АС в условиях термической, деформационной и лазерной обработки. Это позволяет осуществлять осознанный подход к оптимизации уровня их механических и магнитных свойств, а также коррозионной стойкости.

Результаты по исследованию коррозии в АС на основе кобальта с добавкой хрома свидетельствуют о перспективности их использования в качестве коррозионностойких материалов для кислых восстановительных сред, в том числе содержащих HCl, а также для окислительных сред, в которых может осуществляться перепассивация хрома.

Результаты изучения влияния лазерного облучения на АС ценны тем, что лазерное облучение позволяет воздействовать на несовершенства поверхности (поры, неровности), а также на доменную структуру и, соответственно, формировать требуемый уровень магнитных свойств. С практической точки зрения весьма перспективно применение эксимерного лазера к аморфным пленкам с эффектом памяти форм, когда свойства памяти формы могут быть пространственно распределены в соответствии с заданными требованиями (при создании быстродействующих устройств или исполнительных механизмов в микроэлектромеханических системах).

Исследования в главах 3 и 4 диссертации демонстрирует значительную возможность использования обработки кручением под высоким давлением при комнатной температуре для углубления знаний о технологиях

диффузионного и механического соединения, а также для изготовления новых, ценных гибридных наноматериалов с усовершенствованной структурой и превосходными механическими свойствами, которые трудно достичь при использовании других способов обработки.

Кроме того, деформационно-индуцированные композиты на базе быстрозакаленных сплавов позволяют более детально изучать пластическую деформацию аморфных сплавов, так как они могут выдерживать деформацию за счет активации системы полос сдвига без разрушения.

Данные диссертационного исследования могут быть использованы в научных организациях и научно-производственных предприятиях при разработке составов, технологий получения и обработки АС и АНК с заданным комплексом свойств (ИФТТ РАН, ИМЕТ РАН, ЦНИИ КМ "Прометей", НИЦ «Курчатовский институт», ФТИ, ИФМ УрО РАН, ИФПМ СО РАН, ИПМаш РАН, НПП «ГАММАМЕТ», ПАО «Ашинский метзавод», ПАО «МСТАТОР»). Кроме того, результаты работы могут быть полезны и рекомендованы при чтении курсов лекций, а также составлении учебных пособий по соответствующей специальности в государственных образовательных учреждениях высшего профессионального образования, национальных и федеральных университетах страны (НИЯУ МИФИ, НИТУ МИСиС, БелГУ, СПбПУ, ТГУ, ИФПМ УГАТУ, МИРЭА РТУ, ННГУ, УрФУ, ДВФУ).

***Степень обоснованности научных положений, выводов и достоверность полученных результатов.***

Научные положения, выносимые на защиту, и основные выводы работы физически обоснованы с использованием адекватной интерпретации полученных экспериментальных данных, сопоставлением результатов оригинальных исследований с имеющимися в современной литературе модельными представлениями и экспериментальными данными других авторов. Представленные в диссертации результаты исследований прошли широкое обсуждение на российских и международных научных конференциях; признаны отечественным и зарубежным научным сообществом; многократно были профинансированы научными грантами.

Результаты диссертации опубликованы в полной мере. ***Уровень публикаций*** высокий и полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям. Среди публикаций имеются монографии и главы в них, статьи в высокорейтинговых журналах из баз данных WoS, SCOPUS (например, «Metals», «JETP Letters»), а также статьи в авторитетных российских журналах из перечня ВАК («Известия РАН. Серия физическая», «Доклады РАН», «Известия ВУЗов. Физика», «Деформация и разрушение материалов» и т.п.).

***Автореферат*** полно и объективно отражает содержание диссертационной работы.

Диссертация по своим целям, 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 и рекомендации*

1. В работе предложены конкретные методики, режимы и способы обработок исследуемых материалов для получения улучшенных свойств. Соискателю целесообразно бы было их запатентовать или же подать заявки на изобретение. В ближайшем будущем стоит это сделать.
2. Присутствует незначительное количество ошибок, в частности неверное окончание в употребляемом падеже: «... в аморфно-нанокристаллическое состояния» (с. 22 и с. 84); «после индентирования» (с. 82). На рис. 2.24 не обозначен масштаб на фото (с. 124).
3. В главе 4 композиты из аморфных сплавов были прокручены до 9 оборотов, в то время как наноламинаты «медь-ниобий» всего лишь до 4 оборотов. Было бы интересно посмотреть, что будет происходить со структурой системы Cu-Nb дальше, после частичной аморфизации. В целом имело бы смысл обосновать выбор количества оборотов плунжера в КВД экспериментах.
4. В диссертации подробно исследованы состояния аморфных сплавов на начальном этапе кристаллизации с объёмной долей нанокристаллов менее 0.3-0.4, распределенных в аморфной матрице. Проводились ли исследования при условии, когда нанокристаллы, почти полностью заполнили объём и были разделены тонкими аморфными прослойками? Какие особенности механического поведения сплавов в таком случае? Нет ли в этом случае явлений, подобных смачиванию границ зерен второй твердой фазой?

Данные замечания отнюдь не снижают общий положительный отклик при ознакомлении с работой. Диссертация соискателя является логически целостным научным исследованием, в рамках которого получен ряд новых результатов высокого уровня, представляющих несомненный как фундаментальный, так и практический интерес.

## Заключение

В заключение следует отметить, что диссертация Пермяковой И.Е. «Эволюция структуры, свойства аморфных сплавов и аморфно-нанокристаллических композитных материалов при внешних воздействиях» является законченной научно-квалификационной работой, по совокупности полученных результатов можно классифицировать как научное достижение в физике конденсированного состояния, в частности в области исследования необычных структурных состояний в твердом теле при экстремальных видах обработок, что вносит существенный вклад в решении научной проблемы создания новых аморфных, нанокристаллических и композитных материалов.

Считаю, что по актуальности, научной новизне, охвату изученных материалов и по совокупности результатов диссертационная работа в полной мере соответствует профилю диссертационного совета, паспорту заявленной специальности и требованиям, предъявляемым ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ к докторским диссертациям (пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), а её автор, Инга Евгеньевна Пермякова, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния».

### **Официальный оппонент:**

Заведующий лабораторией  
поверхностей раздела в металлах,  
доктор физико-математических наук,  
(01.04.07 – физика конденсированного состояния),  
старший научный сотрудник



Борис Борисович Страумал

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук

Адрес: 142432 Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д. 2.

Раб. тел.: +7(496)522-83-00

E-mail: [straumal@issp.ac.ru](mailto:straumal@issp.ac.ru)

«7» августа 2023 г.

Подпись Б.Б. Страумала заверяю

Заместитель директора  
ФГБУН ИФТТ РАН



  
Ирина Юрьевна Ибрагимова