

Отзыв официального оппонента

на диссертацию Пермяковой Инги Евгеньевны
«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. Аморфное состояние твердого тела – одна из наиболее интенсивно изучаемых областей современной физики конденсированного состояния, несмотря на то, что со времен получения первых образцов аморфных сплавов (АС) прошло более полувека. Комплексные исследования фундаментального и прикладного характера, разработка составов, способов получения способствовали тому, чтобы АС, с присущей им необычной комбинацией свойств, превратились в перспективный класс материалов.

Возможность формировать на основе АС композитные материалы, частично переводя их в нанокристаллическое состояние с целью улучшения физических свойств, поддерживает постоянный интерес к ним как в России, так и за рубежом. Тем не менее много вопросов, связанных с термической устойчивостью АС, закономерностями механического поведения, механизмами деформации и разрушения аморфных и аморфно-нанокристаллических сплавов, их структурными особенностями при разных видах и условиях обработок, остаются дискуссионными. Современные методы наноструктурирования привлекательны для создания уникальных структурных состояний в твердом теле. Тематика диссертации Пермяковой И.Е. посвящена детальному изучению физических закономерностей формирования свойств, структурных изменений в АС при внешних воздействиях (термической обработке, лазерном облучении, кручении под высоким давлением) и разработке принципов создания аморфно-нанокристаллических композитов с улучшенным комплексом физико-механических характеристик. С учетом изложенного, эта тематика представляется весьма актуальной,

Структура и содержание. Диссертация состоит из 267 страниц, введения, четырех глав, заключения и библиографического списка.

Во введении изложена актуальность темы исследования, степень ее разработанности, перечислены цель и задачи исследований, дана информация об объектах и методиках их изучения, сформулированы положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая ценность результатов, их достоверность и апробация, показана связь работы с научными программами и темами.

Глава 1 диссертации посвящена изучению эволюции свойств и структурных изменений аморфных сплавов на основе кобальта и железа при отжиге. Привлекая структурные методы исследования, соискатель детально исследует особенности механизмов кристаллизации, фазовые превращения, структурные параметры выделяющихся фаз в сопоставлении с изменением свойств АС (механических, магнитных, коррозионных) при разных режимах термической обработки. Выяснены причины важных с практической точки зрения явлений, происходящих при нагреве АС – вязко-хрупкого перехода, упрочнения и пластификации.

Сделан акцент на подробное изучение аморфно-нанокристаллического состояния сплавов, в частности при термической обработке. Изучены механизмы взаимодействия выделяющихся в аморфной матрице нанокристаллов и полос сдвига.

Даны рекомендации по конкретным режимам отжига, способствующие компромиссному сочетанию твердости и пластичности, а также достижению оптимальных значений магнитных характеристик и сопротивления коррозии.

Предложена методика экспресс-оценки структурного состояния сплавов по «атласам» зон локального нагружения при микроиндентировании с разными нагрузками (наличие / отсутствие полос сдвига, трещин, их взаимное расположение).

В главе 2 изучены влияния лазерного излучения на структуру и механическое поведение аморфных сплавов, а также показана возможность создания композитов на их основе с

привлечением лазерных технологий. Подробно изложено текущее состояние вопроса по этому направлению исследований.

Проведен численный расчет температурных полей для разных АС при лазерном облучении. Благодаря этому удалось подобрать режимы и параметры лазерной установки (ультрафиолетового эксимерного лазера) для последующего контролируемого воздействия на структуру. Изучены морфологические особенности изменения поверхности АС после лазерного воздействия и структурные превращения. Установлены диапазоны лазерного облучения, приводящие к упрочняющим эффектам, улучшению качества поверхности, повышению уровня магнитных свойств. Показано, что короткоимпульсным лазерным нагревом можно добиться односторонней кристаллизации в тонком поверхностном слое быстрозакаленных АС, формировать слоистые структуры типа "кристаллическое-аморфное-кристаллическое" состояние, варьировать толщину кристаллического слоя и частично его фазовый состав, создавать аморфно-кристаллические композиты с определенным соотношением структурных составляющих и заданными свойствами. На базе АС $\text{Co}_{28,2}\text{Fe}_{38,9}\text{Cr}_{15,4}\text{Si}_{0,3}\text{B}_{17,2}$ получены три разновидности композитов за счет формирования ультрафиолетовым лазером кристаллических областей в аморфной матрице в геометрически заданном порядке на поверхности и в объеме образцов.

Глава 3 посвящена модификации структуры и свойств АС системы Co-Fe-Cr-Si-B при кручении под высоким давлением (КВД). Образцы АС $\text{Co}_{70,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$ были консолидированы в камере Бриджмена при различных величинах деформации.

Исследованы изменения рельефа поверхности и изломов после КВД. Выявлены закономерности распространения полос сдвига в АС при КВД.

Изучен эффект неоднородного травления в АС $\text{Co}_{70,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$. Установлено, что химическое травление сильнолокализованных полос сдвига, сформировавшихся при пластической деформации, обусловлено сегрегацией атомов бора и кремния на неконтактной поверхности ленты, полученной методом спиннингования.

Изучен характер поведения микротвердости по Виккерсу в зависимости от степени деформации в сопоставлении с последовательностью структурно-фазовых превращений в исследуемом АС $\text{Co}_{70,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$.

Определен способ обработки АС $\text{Co}_{70,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_4\text{Si}_7\text{B}_{18}$, при котором в нанокристаллическом состоянии сохраняется высокий уровень магнитных свойств и удовлетворительная химическая стойкость к процессам коррозии.

В главе 4 представлены оригинальные результаты по разработке физических основ получения гибридных многослойных композитов с аморфно-нанокристаллической структурой и необычным набором свойств за счет применения интенсивных пластических деформаций по двум сценариям:

– консолидация в условиях КВД исходно аморфных быстрозакаленных лент с различными химическими составами и механическими свойствами;

– деформационная обработка в камере Бриджмена исходно нанокристаллических ламинатов «медь-ниобий», полученных в ходе многократной пакетной прокатки.

В заключении представлены обобщающие выводы по работе.

Новизна. В диссертации следует выделить следующие новые и важные с научной точки зрения результаты:

– Впервые установлен упрочняющий эффект в аморфно-нанокристаллическом композите, полученном при КВД из чередующихся слоев АС $\text{Fe}_{53,9}\text{Ni}_{26,5}\text{B}_{20,2}$ и $\text{Co}_{28,2}\text{Fe}_{38,9}\text{Cr}_{15,4}\text{Si}_{0,3}\text{B}_{17,2}$, когда усредненное значение микротвердости композита превосходит значение микротвердости отдельных его составляющих.

– Впервые для композита, образованного из АС Fe-Ni-B и Co-Fe-Cr-Si-B при КВД, установлены три стадии эволюции его структурно-фазового состояния. На 1-ой стадии сплавы деформируются независимо друг от друга, обеспечивая лишь механическое «сцепление» соседних слоев. На 2-ой стадии реализуется межфазное взаимодействие в тонких приграничных областях с образованием боридных фаз, которое ответственно за эффект неаддитивного упрочнения. На 3-ей стадии по мере увеличения числа оборотов при КВД 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 увеличением прочности в три раза. Структурными методами в наноламинатах Cu-Nb экспериментально обнаружено образование областей с аморфной структурой, непосредственно 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.

– 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 расчетных моделей тепловых полей в процессе облучения ультрафиолетовым эксимерным лазером позволило эффективно и целенаправленно модифицировать поверхность и объем АС в зависимости от энергетических параметров лазерной установки и теплофизических свойств исходных материалов.

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

– Впервые обнаружен пластифицирующий эффект в области температур перехода в аморфно-нанокристаллическое состояние для ряда АС на основе Fe и Co. Проведен анализ структурных параметров, соответствующих этому явлению, и предложен механизм торможения развивающихся квазихрупких трещин в окрестности наночастиц, обогащенной атомами металлоидов.

– Впервые установлено, что явление охрупчивания в АС имеет две структурные причины, связанные между собой: резкий спад сопротивления развитию магистральных квазихрупких трещин и снижение склонности к пластическому течению в аморфной матрице. Двухстадийное снижение микропластичности предшествует макроскопическому вязко-хрупкому переходу отожженных лент АС.

Представленные результаты в диссертации представляются обоснованными и надежными, т.к. получены с использованием комплекса методов структурных исследований, механических, магнитных, электрохимических испытаний на современном оборудовании. Заключение и выводы основаны на разностороннем анализе результатов и сопоставлении с известными литературными и экспериментальными данными. **Достоверность полученных результатов** не вызывает сомнений.

Изложенные результаты диссертационной работы **соответствуют паспорту специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния (отрасль науки – физико-математические)** по направлениям:

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.

Тематика диссертационной работы соискателя может быть отнесена к приоритетному направлению науки, технологий и техники РФ – Индустрия наносистем (указ Президента РФ 07 июля 2011 г. № 899, редакция 16 декабря 2015 г. № 623), а результаты вносит вклад в развитие критических технологий РФ, а именно технологии получения и обработки функциональных наноматериалов.

Проведенные исследования соискателя актуальны и коррелируют с перечнем приоритетных направлений фундаментальных и поисковых научных исследований на 2021-2030 годы (Распоряжение Правительства РФ от 31 декабря 2020 г. № 3684-р) п. 1.3.2.2. Структурные исследования конденсированных сред, связь структуры и свойств; п. 1.3.2.9. Свойства веществ при экстремальных внешних воздействиях; п. 1.3.5.1. Взаимодействие лазерного излучения с веществом, в том числе в сверхсильных полях; п. 1.4.2.1. Фундаментальные основы получения новых металлических, керамических и углеродсодержащих композиционных материалов.

Значимость работы. Представленные в работе результаты вносят существенный вклад в фундаментальные вопросы понимания природы аморфного и аморфно-нанокристаллического состояний, расширяют физические представления об основных принципах корреляции «состав – технология получения и обработки – структура – эксплуатационные свойства АС».

Результаты по исследованию поведения достаточно большого класса АС при отжиге позволяют прогнозировать их температурно-временную стабильность, контролировать процессы охрупчивания, целенаправленно воздействовать на температуру вязко-хрупкого перехода, а также поддерживать высокий уровень прочностных, магнитомягких характеристик с сохранением ненулевой пластичности.

Значительную практическую ценность представляют результаты, наглядно показывающие перспективность использования наносекундных лазеров, генерирующих ультрафиолетовое излучение для модификации поверхности и объема АС. Серии импульсов лазера заданной формы с выбранной длительностью, частотой следования и пиковой мощностью дают возможность целенаправленно регулировать скорость нагрева, время пребывания материала при высоких температурах и скорость охлаждения. Это необходимо при получении требуемых структурно-чувствительных свойств в обработанной зоне, а также для реализации максимальной эффективности процесса обработки.

В диссертации показано, что с помощью эксимерного ультрафиолетового лазера можно влиять на доменную структуру и тем самым снижать магнитные потери; изменять порядок фазообразования и тип кристаллизации; повышать механические свойства АС; улучшать рельеф поверхности лент АС.

Результаты по изучению структурообразования при кручении под высоким давлением в АС и наноламинатах Cu-Nb весьма интересны и полезны для совершенствования технологии применения интенсивной пластической деформации, открывая пути к получению гибридных материалов.

Установленные закономерности «структура-свойства», предложенные режимы различных экстремальных воздействий на исследованные материалы способствуют развитию фундаментальных основ создания новых материалов с заданными служебными характеристиками.

Результаты и выводы диссертации могут быть использованы в научных организациях и предприятиях России: ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, ИПСМ РАН, ИФПМ СО РАН, ПАО «Ашинский метзавод», а также в учебном процессе – при разработке спецкурсов лекций в МГУ, НИТУ МИСиС, НИЯУ МИФИ, МФТИ, СПбГУ, СПбПУ, РТУ МИРЭА, ВГПУ, УрФУ и др.

Следует отметить следующие **замечания и вопросы** по диссертации:

1. На с.6 диссертации (с.3 автореферата) довольно безапелляционно заявляется, что «Пластическая деформация в АС реализуется по бездислокационному механизму благодаря формированию и распространению сильнолокализованных полос сдвига». Оппонент с этим утверждением не согласен. Вопрос о возможности/невозможности реализации дислокационного механизма деформации в АС, вообще говоря, является дискуссионным. Экспериментальный факт состоит в том, что полосы сдвига создают чрезвычайно сильные дальнедействующие поля упругих напряжений, а поле напряжений отдельной полосы совпадает с полем напряжения

макроскопической краевой дислокации. Это (и далеко не только это), в свою очередь, наводит на мысль о существовании дислокаций как областей незавершенного сдвига наноскопического масштаба. При этом наличия кристаллической структуры для определения дислокации не требуется, а отсутствие дислокационно-подобного электронно-микроскопического контраста вопрос об их наличии/отсутствии совсем не исчерпывает.

По мнению оппонента, представленные в диссертации результаты по взаимодействию полос сдвига с выделившимися наночастицами (п.1.4, таблица 1.5) довольно ясно указывают на наличие и роль дальнедействующих полей упругих напряжений в этом взаимодействии. Автор фактически это признает, упоминая применимость механизма Орована (формула 1.7, рис.1.18 диссертации), который, как известно, описывает взаимодействие дислокаций с частицами второй фазы. Можно констатировать, что эта часть работы проанализирована недостаточно подробно. Тем не менее, оппонент полагает, что это скорее предмет для дальнейшей работы, не снижающий значимости представленных в п.1.4. результатов.

2. На с.155 диссертации при обсуждении природы ямок травления вблизи полос сдвига автор утверждает, что установленные особенности селективного травления противоречат «общепринятому доказательству традиционного дислокационного характера травления». Оппонент полагает, что каких-либо противоречий такого сорта на основе представленных данных установить нельзя, поскольку факт изменения химического состава в полосе сдвига и вблизи нее сильно усложняет анализ возможных причин появления ямок травления.

3. В главе 2 проведено моделирование тепловых полей при воздействии ультрафиолетового лазера на поверхность изученных сплавов. Важно было бы получить информацию о степени адекватности расчета реальному распределению температуры.

4. В диссертации отсутствуют данные о том, как проводились измерения микротвердости композитов, сформированных при КВД из аморфных сплавов – в плоскость или торец дисковых образцов. Можно было бы представить результаты времяпролетной масс-спектрометрии для этих образцов в сопоставлении со сканирующей электронной микроскопией. Это помогло бы визуализировать перемешивание слоев.

5. В работе есть единичные опечатки и неточности, например, стр. 29 – в отчестве Глезера вместо «М.», стоит «А.»; стр. 51 – на рис. 1.11 не указано, что содержания никеля дано в атомных процентах; стр. 208 – в подрисуночной подписи к рис. 4.25 неверно указано число оборотов – вместо «4», написано «6».

Перечисленные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую существенно положительную оценку представленной диссертации. Работы соискателя хорошо известны специалистам в области аморфных и нанокристаллических материалов.

Заключение. Полагаю, что диссертация Пермяковой Инги Евгеньевны «Эволюция структуры, свойства аморфных сплавов и аморфно-нанокристаллических композитных материалов при внешних воздействиях» является законченной научно-квалификационной работой в которой решена актуальная научная проблема: на основе проведенного комплексного изучения и анализа физических закономерностей формирования свойств, структурных превращений в аморфных сплавах при внешних воздействиях (термической обработке, лазерном облучении, кручении под высоким давлением) были разработаны принципы создания аморфно-нанокристаллических композитов с улучшенными физико-механическими свойствами. Эта научная проблема имеет важное значение не только для физики конденсированных сред, но и для технических наук, связанных с получением новых материалов. Разработанные соискателем методологические приемы и режимы обработок по повышению эксплуатационных свойств исследуемых материалов вносят ощутимый вклад в решение практических задач.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации, а сама диссертация полностью удовлетворяет требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к докторским диссертациям. Считаю в целом, что автор диссертации, Пермякова

Инга Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук _____ / Хоник Виталий Александрович /
по специальности 01.04.07

«Физика конденсированного состояния»,
профессор, заведующий кафедрой общей физики,

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный педагогический университет»

Адрес: 394043 Россия, г. Воронеж, ул. Ленина, д. 86.

Раб. тел.: +7(473)255-47-22

E-mail: v.a.khonik@yandex.ru

Подпись проф. В.А. Хоника заверяю
Начальник управления кадров



_____ / Полякова Ирина Сергеевна /

ФГБОУ ВО «ВГПУ»

« 03 » июля 2023 г.