

Утверждаю
Зам. директора ФГБУН
Физико-технического института
им. А.Ф. Иоффе РАН
доктор физ.-мат. наук.



С.В. Лебедев.
«21» сентября 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук на диссертацию Толмачева Тимофея Павловича «Формирование, структура и механические свойства сплавов на основе ГЦК-металлов, полученных кручением под высоким давлением при комнатной и криогенной температурах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Толмачева Т.П. является экспериментальной работой, посвященной установлению структурно-механических особенностей механосплавления в условиях деформации кручения под высоким давлением при комнатной и криогенной температурах для биметаллических систем на основе ГЦК-элементов.

Актуальность темы диссертации

Концепция процесса механосплавления была предложена и разработана в 1960-х Дж.С. Бенджаминном для получения суперсплавов на основе никеля и хрома. В настоящий момент данный метод находит применение при реализации восстановления поверхностей металлов, используемых в качестве пар интенсивного трения, а также в процессах химической и холодной сварки, катализа, медико-биологических имплантатах. Многообразие структурных изменений, протекающих в условиях механосплавления, определяет свойства получаемых сплавов. К параметрам механосплавления, которые позволяют контролировать структурные изменения, относятся температура, давление, скорость и величина деформации, физико-механические свойства сплавляемых компонентов и их соотношение в шихте.

В исследовательской практике наиболее распространены методы шарового помола порошков и кручение (или сдвиг) под высоким давлением (КВД). КВД позволяет реализовать независимо контролируемое воздействие на материал по давлению, температуре, величине и скорости деформации. В результате механосплавления таким методом получают образцы в цельном, объемном виде, которые пригодны для дальнейших исследований, например, дюрOMETрических измерений, без дополнительного воздействия, которое может повлечь за собой изменение свойств.

Для шарового помола в литературе уже описаны механизмы и стадийность образования сплавов, в то время как для обработки методом КВД отсутствуют детальные данные о кинетике растворения и эволюции структурных элементов с возрастанием деформации как на макро-, так и на микроскопическом уровне. Также известно, что изменение такого параметра воздействия как температуры, при ее снижении до

криогенной, приводит к смене деформационных механизмов, и наиболее изученными являются особенности криогенной КВД-обработки для некоторых чистых металлов и сплавов. В то же время закономерности криогенной деформации двух- и более компонентных смесей чистых металлов (т.е. их механическое сплавление), а также влияние смены температурного режима на растворимость компонентов изучены недостаточно и представляют научный и практический интерес.

В диссертационной работе представлено исследование структурных превращений и измерение механических свойств сплавов, полученных механосплавлением из исходных гетерогенных смесей как при комнатной, так и при криогенной температуре. При этом объектами рассмотрения автором избраны системы на основе ГЦК-металлов медь-цинк, медь-серебро и золото-кобальт, которые являются модельными с различной взаимной растворимостью компонентов, различной энтальпией смешения и различной степенью подобия физических и механических свойств компонентов между собой.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 113 наименований. Полный объем работы составляет 135 страниц, включая 24 таблицы и 86 рисунков.

Во *Введении* обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель, основные задачи и положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость, приведены сведения об апробации результатов, личном вкладе, структуре и объеме диссертации.

Первая глава посвящена литературному обзору проблемы. В ней дано представление о механосплавлении и приведены основные методы его реализации: шаровой помол и кручение под высоким давлением, их общность и различия. Указаны ряд преимуществ КВД перед шаровым помолом. Показано, что в случае КВД детальные данные о кинетике растворения и эволюции структурных элементов с возрастанием деформации как на макро-, так и на микроскопическом уровне отсутствуют. Также показано, что снижение температуры деформации до криогенной приводит к смене деформационных механизмов, и наиболее изученными являются особенности криогенной КВД-обработки для некоторых чистых металлов и сплавов, в то время как закономерности многокомпонентной смеси металлов в условиях криодеформации изучены недостаточно и представляют научный и практический интерес.

Вторая глава посвящена методическим основам проведения механосплавления КВД-обработкой, анализа структуры и структурно-механических закономерностей полученных сплавов.

Третья глава посвящена закономерностям механосплавления компонентов системы Cu-Zn (80 ат.% Cu + 20 ат.% Ag). Зависимость напряжения сдвига от величины деформации, построенная по данным *in situ* измерений момента кручения при КВД, показывает, что напряжение сдвига, при выходе на насыщение, по значению и по величине деформации у смеси превосходит таковые значения для металлов по отдельности за счет не только фрагментации структуры, но и процессов сплавообразования. По зависимостям периода кристаллической решетки твердого раствора и твердости сплавов от истинной деформации, а также по данным фрактографии с помощью СЭМ, обнаружен стадийный характер образования сплава по мере роста деформации как при комнатной, так и при криогенной температуре эксперимента. В результате деформации на максимальную величину при комнатной температуре происходит полное растворение цинка в матрице меди с формированием субмикро- и нанокристаллической структуры. Снижение температуры КВД-обработки до криогенной

требует больших величин деформации для аналогичных структурно-фазовых изменений, т.е. переход на новую стадию с увеличением деформации испытывает замедление по сравнению с комнатной температурой деформации.

Четвертая глава посвящена закономерностям механосплавления компонентов системы Cu-Ag. При КВД-обработке компонентов системы Cu-Ag (80 ат.% Cu + 20 ат.% Ag) на кривых нагружения, также как для системы Cu-Zn, имеется стадия резкого роста напряжения сдвига с последующим выходом на насыщение. При этом в условиях криогенной температуры деформации материал дольше испытывает упрочнение и требует значительно больших величин деформации, чем в случае КВД-обработки при комнатной температуре. Непосредственно после механосплавления при комнатной температуре состав образовавшегося неравновесного твердого раствора совпадает с составом шихты, но уже при наблюдении сплава в колонне ПЭМ выявлен его распад на фазы, каждая из которых обогащена по меди и по серебру. Криодеформация приводит к неполному растворению компонентов по сравнению с комнатной температурой, что аналогично данным по системе Cu-Zn. Выявлена последовательность характерных структурно-механических изменений при КВД-механосплавлении смеси компонентов системы Cu-Ag при 293 К с увеличением деформации на основе фрактографического анализа. При снижении температуры КВД-обработки до криогенной последовательность структурных изменений сохраняется, при этом наблюдается переходы на последующие стадии при больших величинах деформации.

Пятая глава посвящена закономерностям механосплавления компонентов системы Au-Co. Напряжение сдвига для КВД-обработки смесей Au и Co, как и для предыдущих двух систем, выходит на насыщение при существенно больших деформациях по сравнению с деформированием компонентов по отдельности. Зависимости периода кристаллической решетки твердого раствора (по данным РСФА с использованием СИ) и твердости сплавов от истинной деформации обнаруживают стадийный характер как при комнатной, так и при криогенной температуре эксперимента. Стадийность также наблюдается и при переходе от одного типа излома к другому с ростом деформации. Криогенная КВД-обработка как состава 80 ат.% Au + 20 ат.% Co, так и эквиатомного приводит к увеличению содержания Co в твердом растворе по сравнению с комнатной температурой, а повышение давления способствует еще большему его растворению.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием взаимно дополняющих друг друга методов анализа структуры и механических свойств материалов. Анализ полученных результатов выполнен на основе современных представлений о деформационном поведении материалов и не противоречит существующим научным представлениям. Основные результаты диссертационной работы изложены в статьях, опубликованных в реферируемых научных журналах из списка ВАК.

Научная и практическая значимость работы

Выявлена взаимосвязь между параметрами процесса КВД-механосплавления и особенностями формирующейся в условиях больших пластических деформаций структуры сплавов и степенью растворения компонентов. В частности, показано, что наиболее полное растворение компонентов и образование гомогенных твердых растворов для систем с отрицательной (Cu-Zn) и малой положительной (Cu-Ag) энтальпией смешения происходит при комнатной температуре, тогда как для системы с более высоким положительным значением энтальпии смешения (Au-Co) полное растворение компонентов происходит при криогенной температуре.

Получены сведения о структурно-механических особенностях сплавов, синтезированных методом КВД, на основе анализа морфологии поверхностей излома образцов и влияния на них температуры эксперимента. Выявлена стадийность изменений морфологии изломов сплавов с ростом величины деформации: от неоднородного типа излома с различимыми компонентами исходной смеси (для системы Au-Co) или деформированными частицами смеси при малых величинах деформации, к слоистому (для систем Cu-Zn и Cu-Ag) излому при больших деформациях и однородному, межзеренному типу излома, при максимальных деформациях. Деформация при криогенной температуре приводит к большей неоднородности поверхностей изломов сплавов и запаздыванию структурных превращений в случае систем как с отрицательной (Cu-Zn), так и малой положительной (Cu-Ag) энтальпией смешения, и наоборот, соответствует более однородному излому (и структуре) в случае системы с высокой положительной энтальпией смешения (Au-Co). Полученные результаты являются **новыми**.

Также впервые построены зависимости напряжения сдвига от величины деформации в процессе механосплавления при комнатной и криогенной температурах для систем с положительной энтальпией смешения Cu-Ag и Au-Co. В случае деформации смеси компонентов систем напряжение сдвига выше, чем при деформации чистых компонентов по отдельности. Кроме того, при криогенной КВД-обработке напряжение сдвига выше и выходит на насыщение при больших величинах деформации с большими значениями, чем при обработках в условиях комнатных температур.

Впервые получены данные по кинетике и полноте механосплавления компонентов системы Au-Co, для которой литературные данные по получению твердых растворов механосплавлением (в т.ч. шаровым помолом) отсутствуют.

Замечания к работе

В качестве замечаний к работе следует отметить:

1. Не проведена электронная микроскопия на просвет системы Au-Co. Это конечно можно связать с трудностями получения фольг благородного металла золота. Но весьма интересно было бы сравнить микроструктуру механически синтезированных сплавов на основе меди, серебра и золота.
2. Недостаточно подробно описано определение истинной деформации в случае КВД-обработки переделом.
3. В ряде мест (например, стр.66) автор говорит об изменении концентрации точечных дефектов, при этом непонятно, на какие экспериментальные данные он опирается.

Данные замечания ни в коей мере не умаляют основных результатов диссертации Толмачёва Т.П.

Заключение

По мнению ведущей организации, диссертационная работа Толмачева Тимофея Павловича представляет собой цельное и законченное исследование. Работа написана хорошим языком. Она выполнена в известной научной школе и представляет собой дальнейшее развитие работ по влиянию интенсивной пластической деформации на структуру и свойства материалов, при этом находится на стыке с направлением механосплавления. Полученные результаты вносят существенный вклад в решение проблем создания перспективных сплавов, получаемых и функционирующих в различных температурных режимах. Результаты исследований могут быть использованы в ИФМ УрО РАН, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, МИСиС и другими профильными институтами и организациями.

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации. Результаты опубликованы в высокорейтинговых журналах и сборниках.

Результаты работы были своевременно опубликованы в реферируемых изданиях (10 статей) и доложены на российских и международных школах и конференциях (19 школ и конференций).

Содержание диссертации соответствует пункту 1. «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» и пункту 3. «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Диссертационная работа удовлетворяет требованиям пунктов 9 и 14 Положения о присуждении ученых степеней. Работа является законченным научным исследованием. Текст диссертации представляет собой научно-квалификационную работу, не содержит заимствованного материала без ссылки на автора и (или) источник заимствования, не содержит результатов научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов, а её автор, Толмачев Тимофей Павлович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждались на заседании семинара лаборатории физики прочности, протокол №6 от 21.09.2017.

Председатель семинара
зав. лабораторией физики прочности
доктор физ.-мат. наук

 /А.Г. Кадомцев/

Ученый секретарь семинара
кандидат физ.-мат. наук

 /Е.Е. Дамаскинская /

194021, Санкт-Петербург,
ул. Политехническая, 26,
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Тел. +7 (812) 297-2245
e-mail: post@mail.ioffe.ru

С отзывом ознакомлен 22.09.2017
 (Толмачев Т.М.)

Сведения о ведущей организации

по отзыву на диссертацию Толмачева Т.П. «Формирование, структура и механические свойства сплавов на основе ГЦК-металлов, полученных кручением под высоким давлением при комнатной и криогенной температурах», по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Полное наименование организации:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
Сокращенное наименование организации:	ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Адрес:	194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
Телефон:	(812) 297-2245
Электронная почта:	post@mail.ioffe.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»:	http://www.ioffe.ru
Сведения о структурном подразделении ФТИ им. А.Ф. Иоффе, подготовившем отзыв	Отделение физики твердого тела, Лаборатория физики прочности, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе является одним из крупнейших научных центров России, в котором широким фронтом ведутся как фундаментальные, так и прикладные исследования в важнейших областях современной физики и технологии.

Одними из областей исследования по физике твердого тела являются:

- оптические свойства и спектроскопия твердого тела (инфракрасные и рамановские спектры и рассеяние, фотолюминесценция, включая горячую люминесценцию, оптическую ориентацию носителей заряда, магнитооптические эффекты, сверхрешетки и гетеропереходы, экситоны и сопутствующие явления, поглощение на примесях и дефектах в твердых телах);
- электронные свойства и динамика решетки твердых тел (исследование с помощью оптической, микроволновой и фононной спектроскопии);
- фотопроводимость;
- электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс;
- фононы и колебания в кристаллических решетках;
- узкозонные и стеклообразные полупроводники;
- кинетическая теория (явления переноса в низкоразмерных и мезоскопических системах, неравновесные фононы, шумовые процессы и явления);

- фазовые переходы в твердых телах (переходы металл-изолятор);
- сверхпроводимость;
- механика и реология твердых тел (разрушения и трещины, полимеры и пластмассы, полимерные композиты и композиты на основе полимеров);
- физика роста кристаллов;
- дефекты в кристаллах;
- обработка материалов и ее влияние на микроструктуру и свойства.

Список основных публикаций ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе по теме диссертации Толмачева Т.П. «Формирование, структура и механические свойства сплавов на основе ГЦК-металлов, полученных кручением под высоким давлением при комнатной и криогенной температурах», по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния за последние 5 лет:

1. Дефектная структура и термомеханическая стабильность нано- и микрокристаллического титана, полученного разными методами интенсивной пластической деформации / В.И. Бетехтин, V. Sklenicka, А.Г. Кадомцев, Ю.Р. Колобов, М.В. Нарыкова // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, № 5. – С. 935-941.
2. Дефектная структура и механическая стабильность микрокристаллического титана, полученного при равноканальном угловом прессовании / В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, О.В. Амосова, V. Sklenicka // Письма в журнал технической физики. – 2017. – Т. 43, № 1. – С. 38-44.
3. Экспериментальное и теоретическое исследование многомасштабных закономерностей разрушения при сверхмногоцикловой усталости / В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, М.В. Банников, С.Г. Абаймов, И.Ш. Ахатов, Т. Palin-Luc, О.Б. Наймарк // Физическая мезомеханика. – 2017. – Т. 20, № 1. – С. 82-93.
4. Термомеханическая стабильность наноструктурированного нелегированного титана марки ВТ1-0 / Е.А. Ерубавев, Ю.Р. Колобов, И.Н. Кузьменко и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2016. — Т. 59, № 12. — С. 107–110.
5. Impact-induced damage accumulation at micro- and nanostructural scale levels in sintered powders SiO₂, SiC, and Al₂O₃ and in their single crystal counterparts / A. Chmel, A. Kadomtsev, I. Shcherbakov // Science of Sintering. – 2016. – V. 48, № 3. – С. 273-281.
6. Random and correlated damage initiation in impact-loaded SiC ceramics / A. Chmel, A. Kadomtsev, I. Shcherbakov // Physica Status Solidi. A: Applications and Materials Science. – 2016. – Т. 213, № 8. – С. 2152-2155.
7. Elastic modulus, microplastic properties and durability of titanium alloys for biomedical applications / V.I. Betekhtin, B.K. Kardashev, A.G. Kadomtsev, M.V. Narykova, Y.R. Kolobov, M.B. Ivanov, O.A. Golosova, J. Dvorak, V. Sklenicka // Reviews on Advanced Materials Science. – 2016. – Т. 45, № 1-2. – С. 42-51.

8. Исследование влияния дефектной структуры на статическую и длительную прочность субмикроструктурного титана VT1-0, полученного после пластической деформации при винтовой и продольной прокатке / В.И. Бетехтин, Ю.Р. Колобов, V. Sklenicka, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, J. Dvorak, Е.В. Голосов, Б.К. Кардашев, И.Н. Кузьменко // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85, № 1. – С. 66-72.
9. Влияние термобарического воздействия на нанопористость и свойства аморфных сплавов / В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, Т.В. Ларионова, М.В. Нарыкова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2014. – Т. 712, № 10. – С. 38-42.
10. Механические свойства и структурные особенности нанокристаллического титана, полученного при криопробатке / В.А. Москаленко, В.И. Бетехтин, Б.К. Кардашев, А.Г. Кадомцев, А.Р. Смирнов, Р.В. Смолянец, М.В. Нарыкова // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 8. – С. 1539-1545.
11. Упругопластические свойства низко модульного β -сплава на основе титана / Ю.Р. Колобов, В.И. Бетехтин, О.А. Голосова, Б.К. Кардашев, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова и др. // Журнал технической физики. — 2013. — Т. 83, № 10. — С. 38–43.
12. The effect of high hydrostatic pressure on creep behaviour of pure Al and a Cu–0.2 wt% Zr alloy processed by equal-channel angular pressing / J. Dvorak, V. Sklenicka, V.I. Betekhtin, A.G. Kadomtsev, P. Kral, M. Kvapilova, M. Svoboda // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – V. 584. – pp. 103-113.

Ученый секретарь ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
проф.

А.П. Шергин

