

«УТВЕРЖДАЮ»

Врио заместителя председателя
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Научного центра РАН в Черноголовке



Е.Г. Федоренко

«11» ноября 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Научного Центра Российской академии наук в Черноголовке (НЦЧ РАН) на диссертационную работу Разумова Ильи Кимовича «**Сценарии фазовых превращений и формирование микроструктуры в стали и сплавах: роль магнетизма, легирования и влияние внешних воздействий**», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа И.К. Разумова посвящена теоретическому исследованию кинетики фазовых превращений и формирования микроструктур в стали и сплавах, как в условиях изотермического отжига, так и при внешнем воздействии (интенсивная пластическая деформация). Важным достижением работы является последовательный подход к изучению этих явлений, включающий разработку теоретических моделей с первопринципной параметризацией, выяснение механизмов реализации превращений и морфологических особенностей формирующихся микроструктур, с использованием компьютерного моделирования методами фазовых полей и Монте-Карло.

Актуальность темы диссертации.

Актуальность темы диссертационной работы И.К. Разумова не вызывает сомнений, потому что физические механизмы, ответственные за формирование тех или иных микроструктур, смену сценариев фазовых превращений с температурой, или реализацию неравновесных метастабильных состояний сплавов в условиях внешних воздействий, зачастую остаются неясными. При этом в существующих технологиях чаще используется эмпирический материал, нежели результаты глубоких теоретических исследований, что ограничивает возможности создания перспективных материалов. Поэтому разработка последовательных подходов к описанию кинетики фазовых превращений в равновесных и неравновесных условиях может оказаться весьма полезной для оптимизации технологических процессов.

Научная новизна.

В качестве новых и наиболее важных результатов диссертационной работы можно отметить следующие:

- Предложена теория фазовых и структурных превращений в углеродистой стали с первопринципной параметризацией, и впервые показано, что магнетизм играет ключевую роль в смене сценариев превращений с температурой. Обнаружены возможные механизмы формирования перлитных и бейнитных колоний.
- Предложен последовательный подход, позволивший вычислить предел растворимости Си в матрице ОЦК-Fe в согласии с экспериментом, и выявить роль магнетизма в распаде сплава замещения Fe-Cu. Обнаружена псевдоспинодаль при моделировании распада сплава Fe-Cu методом Монте-Карло.
- Предсказаны равновесные дисперсные состояния, возникающие при условии, что энергия сегрегации примеси на межфазных границах выделений выше критического значения.

- Предсказан критический размера зерна, при достижении которого объем зерна очищается от примеси, а концентрация примеси на границе зерна начинает зависеть от его размера.
- Предложена модель неравновесных диффузионных фазовых превращений в сплавах в условиях интенсивной пластической деформации, позволившая систематизировать и объяснить большую совокупность экспериментальных фактов.

Практическая значимость.

Работа вносит существенный вклад в развитие фундаментальной теории фазовых и структурных превращений, как в условиях близких к термодинамическому равновесию, так и при внешнем воздействии. Полученные результаты несомненно будут использоваться в дальнейших теоретических и экспериментальных исследованиях в таких признанных российских учреждениях науки и образования как Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН (г. Екатеринбург), Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург), Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), Институт физики твёрдого тела РАН (г. Черноголовка), Научный центр РАН в Черноголовке (г. Черноголовка), НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва), Институт физики перспективных материалов (г. Уфа), НИТУ «МИСиС» (г. Москва).

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием апробированных конечно-разностных схем, сравнением полученных результатов с экспериментальными данными, тестированием моделей для хорошо изученных частных случаев. Результаты докладывались на российских и международных конференциях, были опубликованы в ведущих рецензируемых российских и зарубежных журналах.

Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка обозначений, списка литературы из 523 наименований и 2 приложений. Объем диссертации 357 страниц, включая 172 формулы, 6 таблиц и 99 рисунков.

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, обозначены цели работы, ее научная новизна и практическая значимость, описана структура диссертации и указан личный вклад автора.

В Главе 1 описаны сценарии фазовых и структурных превращений (в зависимости от способов термической и термомеханической обработки) и методы теоретического исследования кинетики превращений; сформулированы задачи исследования.

В Главе 2 построен функционал свободной энергии железа и углеродистой стали с учетом решеточных и магнитных степеней свободы, с первопринципной параметризацией бейновского пути γ - α превращения. Показано, что смена сценариев превращений (ферритное, бейнитное, мартенситное) обусловлена возрастанием ближнего магнитного порядка при охлаждении. Построены стартовые линии превращений в хорошем согласии с экспериментом.

В Главе 3 представлено моделирование кинетики формирования микроструктур (феррит, перлит, бейнит, мартенсит), предложены механизмы перлитного и бейнитного превращений, определены условия реализации изотермического и атермического мартенсита, пластинчатого и глобулярного перлита, верхнего и нижнего бейнита.

В Главе 4 исследуется кинетика распада в сплавах замещения и роль магнетизма в распаде, на примере сплава FeCu, с использованием параметров *ab initio*. В рамках предложенной модели с первопринципной параметризацией, учитывающей зависимость эффективных потенциалов Cu-Cu взаимодействия от локальной концентрации и магнитного состояния матрицы, впервые вычислен предел растворимости меди в ОЦК Fe в согласии с экспериментальными данными. При моделировании распада сплава методом Монте-Карло обнаружен предел устойчивости однородного состояния (псевдоспинодаль). Исследовано влияние структурных дефектов на кинетику распада.

В Главе 5 рассмотрены механизмы стабилизации дисперсных состояний, возникающих при распаде трехкомпонентного сплава. Показано, что вторичные выделения при распаде в

трехкомпонентном сплаве могут приводить к кинетической стабилизации дисперсного состояния, а сегрегации примеси на межфазной границе – к появлению равновесных дисперсных состояний, в которых характерный размер выделений зависит от средней концентрации примеси.

В Главе 6 рассмотрены термодинамика и кинетика сегрегаций на границах зерен и зернограницный распад, с учетом конечного размера зерна. Показано, что в нанокристаллических сплавах при достаточно низких температурах может существовать критический размер зерна, при котором объем зерна очищается от примеси, а концентрация примеси на границе зерна начинает зависеть от его размера. Исследовано влияние границ зерен на кинетику распада в объеме зерна, систематизированы возможные морфологии распада. Установлен диапазон температур, в котором возможна реализация распада на границах зерен при его отсутствии в объеме зерен.

В Главе 7 исследуются аномальные фазовые превращения в сталях и сплавах в условиях интенсивной пластической деформации (ИПД). Предложена диаграмма неравновесных стационарных состояний сплава в условиях ИПД, позволяющая систематизировать большую совокупность экспериментальных фактов. Предложена модель неравновесных диффузионных фазовых превращений в условиях ИПД при умеренных температурах, когда нельзя пренебречь диффузионными процессами. Полученные результаты должны быть наиболее адекватными для нанокристаллических сплавов, в которых, согласно теории пластической деформации материалов, подавлены дислокационная и дисклинационная моды пластичности.

Замечания по диссертационной работе.

1. Диссертация несколько перегружена ссылками на литературные источники. Список литературы составляет 523 источника и занимает 40 страниц в конце текста. Это связано с тем, что кроме компактного литературного обзора в первой главе, приводятся детальные литературные обзоры в начале каждой из последующих глав. Отсюда общий объем работы (включая ссылки, приложения, список обозначений и др.) достигает 365 страниц.

2. В Разделе 2.2 предложен обобщенный функционал свободной энергии Гинзбурга-Ландау для γ - α превращения в стали, в предположении, что сдвиговая деформация реализуется по схеме Бейна. Однако нет ясных свидетельств, что перестройка решетки γ - α в действительности реализуется по этому механизму. Более того, из литературы известны альтернативные схемы перестройки решетки, например схема Курдюмова-Закса и др.

3. Недостаточно полно рассмотрено влияние внешнего магнитного поля на развитие фазовых превращений в стали. Учитывая, что основным результатом Главы 2 является выявление роли магнетизма в смене сценариев превращений с температурой, казалось бы, детальный анализ влияния внешнего магнитного поля, является логичным следующим шагом, с возможными перспективами практического использования.

4. Глава 6 содержит продвинутый математический аппарат (например, микроскопическая теория фазовых превращений с учетом вакансионного механизма обмена, упорядочения и влияния границ зерен, стартующая из основного кинетического уравнения), однако в целом недостаточно оригинальна. Конкретные результаты этой главы можно было продемонстрировать на основе более простых моделей.

5. В Главе 7 предложена оригинальная модель неравновесных диффузионных фазовых превращений в условиях интенсивной пластической деформации при умеренных температурах, когда нельзя пренебречь диффузионными процессами. Эта модель допускает первопринципную параметризацию. Однако при обсуждении модели автор диссертации ограничивается качественным анализом, не приводя каких-либо примеров первопринципной параметризации.

Отмеченные недостатки диссертационной работы И.К. Разумова не являются принципиальными, и не влияют на общую высокую оценку этой работы.

Заключение (выводы о работе).

Диссертационная работа Ильи Кимовича Разумова «Сценарии фазовых превращений и формирование микроструктуры в стали и сплавах: роль магнетизма, легирования и влияние внешних воздействий» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой предложены новые последовательные теоретические подходы, позволяющие исследовать

механизмы реализации и морфологию формирующихся микроструктур в стали и сплавах, как в условиях изотермического отжига, так и при внешнем воздействии (пластическая деформация). Научными достижениями в области физики конденсированного состояния можно считать теорию фазовых и структурных превращений в железе и углеродистой стали с учетом решеточных и магнитных степеней свободы, а также цикл работ посвященных неравновесным диффузионным фазовым превращениям в условиях интенсивной пластической деформации.

Достоинством диссертации является сочетание теоретических подходов различного масштабного уровня, опирающихся на результаты первопринципных расчетов энергетических параметров, с последующим моделированием превращений методами фазовых полей и Монте-Карло, с использованием самостоятельно разработанных компьютерных программ.

Диссертационная работа 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 5: «Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения» Паспорта специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

По актуальности темы исследования, объему выполненной работы, научной новизне, достоверности и научной ценности полученных результатов, обоснованности выводов и положений выносимых на защиту, представленная диссертационная работа полностью соответствует критериям, перечисленным в Постановлении Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. №335), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Илья Кимович Разумов, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Доклад И.К. Разумова по материалам диссертационной работы заслушан на научном семинаре НЦЧ РАН 10 октября 2020 г. (протокол № 1/20). Отзыв обсужден и одобрен научным семинаром НЦЧ РАН. Отзыв подготовлен доктором химических наук, академиком РАН Бучаченко Анатолием Леонидовичем, главным научным сотрудником НЦЧ РАН.

Академик РАН

А.Л.Бучаченко

Подпись академика Бучаченко А.Л. заверяю:

Ученый секретарь НЦЧ РАН

кандидат физ.-мат. наук

А.Ю.Меньшутин

Почтовый адрес: НЦЧ РАН, ул. Лесная 9, г. Черноголовка, Московская обл., 142432

Тел. + 7 495 993-58-17

E-mail: alb9397128@yandex.ru

С отзывом ознакомлен
И.К. Разумов

02.12.2020 г.

Сведения о ведущей организации

Полное наименование: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Научный центр Российской академии наук в Черноголовке.

Краткое наименование: НЦЧ РАН.

Почтовый адрес: НЦЧ РАН, ул. Лесная 9, г. Черноголовка, Московская обл., 142432

Тел. + 7 49652 28077

E-mail: vskir@psc.chg.ru

Сайт: <http://www.chg.ru>

Предметом деятельности НЦЧ РАН является организация, координация и выполнение поисковых и прикладных научных исследований в области естественных и технических наук: информационных технологий, прикладной математики и вычислительной физики, физики и химии материалов, включая наноматериалы. Среди основных научных направлений, близких к теме рассматриваемой диссертации, можно выделить:

- физика конденсированных сред и физическое материаловедение,
- структура конденсированных сред, физика дефектов, рост кристаллов,
- транспортные явления в кристаллических и аморфных материалах и структурах,
- фазовые равновесия, фазовые переходы,
- низкоразмерные структуры, nano- и мезоскопические структуры и системы, атомные и молекулярные кластеры,
- новые материалы и структуры,
- новые технологии твердотельных материалов и структур.

Список основных научных публикаций ведущей организации, близких к теме диссертации соискателя, в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Kolesnikova K.I., Straumal P.B., Baretzky B. Amorphization of Nd-Fe-B alloy under the action of high-pressure torsion // *Mater. Lett.* 2015. V. 145. P.63–66
2. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Gunderov D.V., López G.A., Baretzky B. Amorphization of crystalline phases in the Nd-Fe-B alloy driven by the high-pressure torsion // *Mater. Lett.* 2015. V. 161. P.735–739
3. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Yu., Mazilkin A.A., Kogtenkova O.A., Kurmanaeva L., Korneva A., Zięba P., Baretzky B. Phase transitions induced by severe plastic deformation: Steady-state and equifinality // *Int. J. Mater. Res.* 2015. V.106. P.657–664.
4. Straumal A.B., Straumal B.B., Rodin A.O., Yardley V.A. Influence of the grain boundary character on the temperature of transition to complete wetting in the Cu-In system // *Journal of Materials Science.* 2015. V.50, №13. P.4762-4771
5. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Baretzky B., Stakhanova S.V., Straumal P.B., Schitz G., Tietze Th., Goering E., Bulatov M.F. Grain boundaries as a source of ferromagnetism and increased solubility of Ni in nanograined ZNO // *Reviews on Advanced Materials Science.* 2015. V.41. №1. P.61–71
6. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Baretzky B., Gunderov D.V., Lopez G.A. Amorphization of crystalline phases in the Nd-Fe-B alloy driven by the high-pressure torsion // *Materials Letters.* 2015. V.161. P.735–739.
7. Straumal B.B., Kogtenkova O.A., Gornakova A.S., Sursaeva V.G., Baretzky B. Review: Grain boundary faceting- roughening phenomena // *Journal of Materials Science.* 2016. V.51. №1. P.382–404
8. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Kogtenkova O.A., Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Baretzky B., Kurmanaeva L., Korneva A., Zieba P. Phase transitions induced by severe plastic deformation: steady-state and equifinality // *International Journal of Materials Research.* 2015. V.106. №7. P.657–664.
9. Straumal B.B., Gornakova A.S., Mazilkin A.A., Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Baretzky B., Hahn H., Kriegel M.J., Fabrichnaya O.B. Phase transformations in Ti-Fe alloys induced by high –pressure torsion // *Advanced Engineering Materials.* 2015. V.17. №12. P.1835–1841
10. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Baretzky B., Protasova S.G., Goering E., Schutz G., Straumal P.B. Ferromagnetic behaviour of ZNO: the role of grain boundaries // *Beilstein Journal of Nanotechnology.* 2016. V.7. №1. P.1936–1947.

11. Straumal B.B., Kogtenkova O.A., Murashkin M.Y., Bulatov M.F., Czeppe T., Zieba P. Grain boundary wetting transition in Al-Mg alloys // *Materials Letters*. 2017. V.186. P.82–85
12. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Mazilkin A.A., Baretzky B., Dobatkin S.V., Pontikis V. Competition between precipitation and dissolution in Cu-Ag alloys under high pressure torsion // *Acta Materialia*. 2017. V.122. P.60–71
13. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Hahn H., Baretzky B., Lopez G.A., No M.L., Lopez-Ferreno I., San Juan J. High-pressure torsion driven phase transformations in Cu-Al-Ni shape memory alloys // *Acta Materialia*. 2017. V.125. P.274–285
14. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Kilmametov A.R., Baretzky B., Straumal P.B., Korneva A., Zieba P. Phase transitions in Cu-based alloys under high pressure torsion // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V.707. P.20–26
15. Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Mazilkin A.A., Straumal B.B., Hahn H., Gornakova A.S., Fabrichnaya O.B., Kriegel M.J., Rafaja D. The $\alpha \rightarrow \omega$ and $\beta \rightarrow \omega$ phase transformations in Ti-Fe alloys under high-pressure torsion // *Acta Materialia*. 2018. V.144. P.337–351
16. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Mazilkin A.A., Hahn H., Afonikova N.S., Gornakova A.S., Valiev R.Z. Diffusive and displacive phase transitions in Ti-Fe and Ti-Co alloys under high pressure torsion // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. V.735. P.2281–2286.
17. Страумал Б.Б., Когтенкова О.А., Страумал А.Б., Барецки Б. Фазовые превращения в сплавах меди и алюминия, связанные со смачиванием границ зерен. Обзор. // *Письма о материалах*. 2018. Т.8. №3(31). С.364-371.
18. Gornakova A.S., Straumal B.B., Afonikova N.S., Kilmametov A., Nekrasov A.N. Grain boundary wetting by a second solid phase in Ti-Fe alloys // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2018. V.27. №10. P.4989–4992.
19. Gornakova A.S., Straumal B.B., Prokofiev S.I. Coarsening of α Ti+ β Ti microstructure in the Ti-Al-V alloy at constant temperature // *Advanced Engineering Materials*. 2018. V.20. №11. P. 1800510
20. Gornakova A.S., Straumal A.B., Gnesin I.B., Mazilkin A.A., Afonikova N.S., Straumal B.B., Khodos I.I. Effect of composition, annealing temperature, and high pressure torsion on structure and hardness of Ti-V and Ti-V-Al alloys // *Journal of Applied Physics*. 2019. V.125. №8. P.082522
21. Страумал Б.Б., Кильмаматов А.Р., Мазилкин И.А., Корнева А., Земба П., Барецки Б. Фазовые превращения в твердых растворах медь – олово при кручении под высоким давлением // *Письма в ЖЭТФ*. 2019. Т.110. №9-10 (11). С.622-627.
22. Mazilkin A.A., Straumal B.B., Kogtenkova O.A., Kilmametov A., Baretzky B., Boll T., Korneva A., Zieba P. Competition for impurity atoms between defects and solid solution during high pressure torsion // *Scripta Materialia*. 2019. V.173. P.46–50
23. Straumal A.B., Kilmametov A., Gornakova A.S., Karpov M.I., Korneva A., Litynska-Dobrynska L., Chulist R., Zieba P. Structural and mechanical properties of Ti-Co alloys treated by high pressure torsion // *Materials*. 2019. V.12. №3. P.426
24. Страумал Б.Б., Кильмаматов А.Р., Мазилкин И.А., Горнакова А.С., Фабричная О.Б., Кригель М.И., Рафайя Д., Булатов М.Ф., Некрасов А.Н., Барецки Б. Формирование ω -фазы высокого давления в системе титан-железо при сдвиговой деформации // *Письма в ЖЭТФ*. 2020. Т.111. №9-10 (5). С.674-681
25. Страумал Б.Б., Мазилкин И.А., Протасова С.Г., Кильмаматов А.Р., Дружинин А.В., Барецки Б. Фазовые превращения в сплавах на основе Nd-Fe-B при кручении под высоким давлением при разных температурах // *Письма в ЖЭТФ*. 2020. Т.112. №1-2 (7). С.45-53
26. Straumal A.B., Kilmametov A., Kogtenkova O.A., Baretzky B., Straumal P.B., Litynska-Dobrynska L., Chulist R., Korneva A., Zieba P. High pressure torsion of Cu-Ag and Cu-Sn alloys: limits for solubility and dissolution // *Acta Materialia*. 2020. V.195. P.184-198
27. Страумал А.Б., Мазилкин И.А., Цой К.В., Барецки Б., Страумал Б.Б. Фазовые переходы “смачивания” второй твердой фазой на линейных дефектах – тройных стыках границ зерен // *Письма в ЖЭТФ*. 2020. Т.112. №3-4 (8). С.275-280

Ученый секретарь НЦ РАН
кандидат физ.-мат. наук



Ю.Меньшутин

«11» ноября 2020 г.