

**Отзыв официального оппонента  
на диссертацию Осинникова Егора Вячеславовича  
«Состояние границ зерен и зернограничная диффузия в Ni и Nb,  
подвергнутых интенсивной пластической деформации», представленную  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук  
по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния**

**Актуальность темы диссертации**

В последние годы нанокристаллические материалы, полученные интенсивной пластической деформацией (ИПД), привлекают особое внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам. Актуальность этих исследований обусловлена тем, что традиционные методы термомеханической обработки во многом уже исчерпали свои возможности и не обеспечивают необходимый уровень эксплуатационных характеристик для современных отраслей промышленности. Известно, что важным фактором, оказывающим существенное влияние на свойства материалов, является размерность структурных элементов, и с переходом от одной размерной категории к другой наблюдается скачкообразное изменение физико-механических свойств. В частности, при измельчении структуры до масштабов менее 100 нм происходит не только повышение прочности и твердости материала, но возможно и увеличение вязкости, стойкости к износу, усталостной прочности и сверхпластичности. С другой стороны, проблематичным является сохранение наноструктуры и высокого комплекса свойств при термической обработке, то есть, обеспечение высокой термической стабильности. Важной особенностью ультрамелкозернистых материалов, полученных интенсивной пластической деформацией, является присутствие так называемых «неравновесных» или деформационно-модифицированных границ кристаллитов, которым в последние годы уделяется значительное внимание. Как правило, такие исследования проводятся с использованием какого-либо одного метода исследования, что не позволяет всесторонне охарактеризовать состояние границ зерен. При этом спорным остается вопрос, насколько неравновесные границы зерен влияют на механические свойства материалов. Поэтому существует необходимость комплексного исследования состояния границ зерен в ультрамелкозернистых материалах, полученных интенсивной пластической деформацией.

В рассматриваемой работе на примере никеля и ниобия, подвергнутых интенсивной пластической деформации, проведено комплексное исследование состояния границ зерен и оценен вклад неравновесных границ зерен в упрочнение.

**Структура и основное содержание работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов.



**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, перечислены ее цели и задачи, приведены основные положения, выносимые на защиту, описана научная и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** диссертации приведен литературный обзор по методам интенсивной пластической деформации и их влиянию на структуру, свойства и состояние границ зерен в металлах. Обзор включает 170 ссылок на основополагающие и самые современные работы российских и зарубежных авторов, касающиеся влияния различных методов ИПД на структуру и свойства металлов и сплавов. Особое внимание в литературном обзоре уделяется состоянию границ зерен в УМЗ материалах и особенностям зернограничной диффузии в них. На основании литературного обзора сформулирована цель работы и поставлены задачи исследования.

**Во второй главе** описаны исследуемые материалы и основные методики исследования, к которым относятся оптическая металлография, просвечивающая электронная микроскопия, послойный радиометрический анализ, дюрметрия, рентгеновская спектроскопия, ядерная гамма-резонансная спектроскопия и сканирующая туннельная микроскопия. Само перечисление этих методов свидетельствует о том, что представленная диссертационная работа, действительно, является комплексным исследованием, выполненным на самом современном уровне.

**В третьей главе** представлены результаты исследования микроструктуры никеля и ниобия, продеформированных методом кручения под высоким давлением (КВД). Установлено, что с увеличением числа оборотов происходит уменьшение среднего размера кристаллитов до 125 нм в случае Ni и 99 нм в случае Nb, что свидетельствует о формировании в никеле субмикроструктурной структуры, а в ниобии – нанокристаллической. Представляет интерес выявленное методом просвечивающей электронной микроскопии изменение формы границ зерен при высокой степени деформации, позволяющее автору предположить, что границы находятся в неравновесном состоянии.

**В четвертой главе** проведено исследование зернограничной диффузии в поликристаллических (до КВД) и ультрамелкозернистых (после КВД) никеле и ниобии. Исследования на поликристаллических образцах проводились в условиях кинетических режимов С и В. В режиме С рассчитан непосредственно коэффициент зернограничной диффузии, а в режиме В – тройное произведение, и получены соответствующие температурные зависимости коэффициента зернограничной диффузии и тройного произведения. При совместной обработке данных, полученных в режимах В и С, определены численные значения коэффициента сегрегации. При исследовании зернограничной диффузии в продеформированных материалах все измерения проводились в условиях реализации режима С. Наибольший интерес в этой главе представляет тот факт, что коэффициент зернограничной диффузии  $D_0$  в УМЗ никеля, полученном КВД, на несколько порядков превышает коэффициент зернограничной диффузии в крупнозернистом



никеле, что позволило автору сделать вывод об образовании при ИПД деформационно-модифицированных (неравновесных) границ зерен, являющихся путями сверхбыстрой диффузии.

**В пятой главе** исследовано состояние границ зерен в никеле и ниобии, подвергнутых КВД, методами эмиссионной мессбауэровской спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии. Следует отметить, что оба эти метода предоставляют уникальную возможность выявлять особенности границ зерен. При этом работ по их применению относительно немного, особенно по их одновременному использованию.

На основании ЯГР исследований ниобия установлено, что диффузия  $^{57}\text{Co}$  как в поликристаллическом, так и в ультрамелкозернистом состоянии, протекает по межузельному механизму. При этом, как и в случае диффузионных исследований, автору удалось выявить различия в поликристаллическом и УМЗ ниобии, указывающие на особое состояние границ зерен в последнем. В частности, в работе показано, что относительная интенсивность зернограничной линии в мессбауэровском спектре при низких температурах отжига в УМЗ ниобия значительно больше, чем в крупнозернистом ниобии. В УМЗ Nb изомерные сдвиги зернограничной и объемной линий спектра значительно ниже, чем у крупнокристаллического ниобия. На основании этого автор делает вывод об особом деформационно-модифицированном (неравновесном) состоянии ГЗ, сформировавшимся в результате ИПД, поскольку одним из основных признаков такого состояния является избыточный свободный объем, который приводит к понижению изомерного сдвига.

Представляют большой интерес и проведенные в диссертационной работе исследования состояния границ зерен методом сканирующей туннельной микроскопии. Установлено, что с увеличением степени деформации происходит увеличение средней относительной энергии границ зерен, что указывает на формирование неравновесных границ зерен в никеле и в ниобии.

Для оценки вклада неравновесного состояния границ зерен в упрочнение в работе построена зависимость Холла-Петча, на основании которой сделан вывод о том, что основным фактором упрочнения для ультрамелкозернистых никеля и ниобия является измельчение зерна. На основании рентгенографических исследований вычислены величины микронапряжений, на основании которых установлено, что неравновесные границы зерен, формирующиеся при КВД, дают относительно небольшой вклад в суммарное упрочнение.

**В заключении** диссертационной работы сформулированы основные выводы, из которых следует, что при интенсивной пластической деформации формируются неравновесные границы зерен. Неравновесное состояние границ зерен выявляется разными методами: просвечивающей электронной микроскопией, послойным радиометрическим анализом, мессбауэровской спектроскопией и сканирующей туннельной микроскопией.



**Научная новизна результатов диссертационной работы** определяется тем, что в ней экспериментально определены параметры зернограничной диффузии в крупнокристаллических и ультрамелкозернистых никеле и ниобии, полученных кручением под высоким давлением, и установлено, что в материалах, подвергнутых ИПД, коэффициенты зернограничной диффузии на несколько порядков выше, чем в аналогичных поликристаллических материалах. На основании диффузионных и мессбауэровских исследований показано, что границы зерен в ультрамелкозернистых Ni и Nb, полученных интенсивной пластической деформацией, находятся в «неравновесном» состоянии, и установлены температурные интервалы существования неравновесных границ зерен в Ni и Nb, подвергнутых КВД. Из результатов мессбауэровской спектроскопии установлено, что атомы кобальта, диффундирующие по границам зерен Nb (как поликристаллического, так и ультрамелкозернистого), располагаются в междоузлиях, что свидетельствует о реализации межузельного механизма зернограничной диффузии.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается использованием метрологически аттестованного оборудования и апробированных методик, а также применением разнообразных современных взаимодополняющих методов исследования.

**Публикации и апробация диссертационной работы.** Результаты диссертации апробированы и опубликованы в 7 статьях в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК, а также в 6 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях. Полученные в диссертации результаты полностью соответствуют поставленной цели и задачам исследования. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

**По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:**

1. В работе убедительно показано, что диффузионная проницаемость образцов никеля и ниобия после КВД на много порядков превышает диффузионную проницаемость крупнокристаллических образцов. Автор объясняет это явление тем, что после КВД образцы содержат неравновесные границы зёрен с повышенной толщиной слоя, где коэффициент диффузии существенно превышает коэффициент диффузии в объёме. Стоит отметить, что в субмикрокристаллических образцах наблюдается не только высокая удельная площадь границ зерен, но и огромная удельная длина тройных стыков границ. Тройные стыки представляют собой линейные дефекты в виде призмы, поперечный размер которых может существенно превышать диффузионную толщину границ. Вклад тройных стыков в диффузионную проницаемость материала после КВД несомненно



велик, и его стоило бы обсудить в работе наряду с диффузионной проницаемостью границ.

2. На рис. 5.7 приведены зависимости твёрдости от корня квадратного из размера зерен для никеля и ниобия. В этих координатах спрямляются так называемые зависимости Холла-Петча, когда твёрдость возрастает с уменьшением размера зерен. Однако, ниже некоторого размера зерен (примерно 70 нм для никеля и 100 нм для ниобия) закон Холла-Петча более не работает и твердость остается постоянной с уменьшением размера зерен. Это связано с тем, что когда зёрна очень мелкие, в них нет дислокаций, и механизм Холла-Петча, связанный с образованием дислокационных скоплений у границ, более не работает. К сожалению, обсуждение двух участков на зависимостях, показанных на рис. 5.7, в работе отсутствует. Некоторым оправданием, правда, может служить то, что все точки, полученные диссертантом, лежат-таки на восходящей ветви графиков, и хорошо описываются законом Холла-Петча.
3. Во второй главе, где описывается методика исследований, на рис. 2.1 и 2.2 приводятся примеры исследования отожженных образцов с помощью дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ). По данным ДОРЭ, которые выглядят как разноцветные карты, были получены графики доли границ с разными углами разориентации в отожженных образцах никеля и ниобия, размер зерен в которых составлял от нескольких десятков до первых сотен микрон. В этом случае использование метода вполне корректно. С другой стороны, на рис. 3.18 приведены гистограммы распределения границ зёрен по углам разориентации в ниобии после КВД при возрастающем количестве оборотов плунжера. В диссертации указано, в частности, что после пяти оборотов размер зёрен в ниобии падает до примерно 70 нм. При таком размере зёрен определение разориентации границ с помощью метода ДОРЭ в сканирующей (СЭМ), а не просвечивающей электронной микроскопии обычно крайне затруднительно. В диссертации не приведены карты ДОРЭ для образцов после КВД. Поэтому возникает вопрос, насколько корректно определение параметров разориентации с помощью ДОРЭ в СЭМ в образцах после КВД.
4. Работа в целом написана хорошим языком и аккуратно оформлена. Поэтому особенно досадны некоторые мелочи в стиле. Так, например, в российской типографской традиции принято полностью приводить название элементов, если они находятся в тексте в окружении других слов, а не являются частью химических формул (например, ниобий и никель, а не Ni и Nb).



Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки рецензируемой работы.

Следует отметить, что диссертация Егора Вячеславовича Осинникова является законченной научно-исследовательской работой, вносящей существенный вклад в решение научной проблемы, связанной с исследованием состояния неравновесных границ зерен в материалах, подвергнутых интенсивной пластической деформации. Работа соответствует пункту 1 (теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и 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 и высокие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния) Паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Учитывая оригинальность, а также высокую научную и практическую ценность диссертационной работы, считаю, что она соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, а ее автор, Егор Вячеславович Осинников, заслуживает присуждения ему искомой степени.

Автор отзыва согласен на обработку персональных данных

Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук,  
руководитель Научного центра РАН в Черноголовке  
ФГБУН Института физики твердого тела  
им. Ю.А. Осипьяна  
Российской академии наук,  
заведующий лабораторией  
поверхностей раздела в металлах

Страумал Борис Борисович

142432, г. Черноголовка, Московская обл.,  
ул. Академика Осипьяна, д.2  
e-mail: [straumal@issp.ac.ru](mailto:straumal@issp.ac.ru)  
тел. (496)52 283-00

Дата составления отзыва «26» сентября 2023 года

Подпись Б.Б. Страумала заверяю  
Ученый секретарь ИФТТ РАН,  
к.ф.-м.н.

Алексей Николаевич Терещенко

*С отзывом ознакомлен*  
*10.10.2023*

*Осинников Е.В.*

### Сведения об официальном оппоненте

по диссертации **Осинникова Егора Вячеславовича** на тему «**Состояние границ зерен и зернограничная диффузия Ni и Nb, подвергнутых интенсивной пластической деформации**» по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния, представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Фамилия, имя, отчество	Страумал Борис Борисович
Гражданство	РФ
Ученая степень	доктор физико-математических наук
Ученое звание	Старший научный сотрудник
Наименование отрасли науки и специальности, по которой защищена диссертация	01.04.07 – Физика конденсированного состояния
Место работы:	
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИФТТ РАН
Почтовый адрес, индекс организации	142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	<a href="http://www.issp.ac.ru">http://www.issp.ac.ru</a>
Должность	руководитель Научного центра РАН в Черноголовке ФГБУН Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, заведующий лабораторией поверхностей раздела в металлах
Структурное подразделение	Лаборатория поверхностей раздела в металлах
Телефон	+7 (496)52 283-00



Список основных публикаций за последние пять лет по теме диссертации  
(не более 15 публикаций)

1. А.С. Горнакова, Б.Б. Страумал, Ю.И. Головин, Н.С. Афоникова, Т.С. Пирожкова, А.И. Тюрин  
Фазовые превращения и механические свойства двухкомпонентных титановых сплавов после термообработки в двухфазной области ( $\alpha$ +интерметаллид) и кручения под высоким давлением  
*Поверхность* **15** №11 (2021) 45—50.  
<https://doi.org/10.31857/S102809602111008X>
2. O. Kogtenkova, B. Straumal, A. Mazilkin, T. Czeppe, P. Zigba  
Phase transformations in the Al-Mg alloys driven by high pressure torsion. *Phys. Stat. Sol. B* **258** (2021) 2100210.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.202100210>
3. A. Korneva, B. Straumal, A. Kilmametov, L. Lityriska-Dobrzynska, R. Chulist, L. Gondek, P. Zieba  
The phase transformations induced by high-pressure torsion in Ti-Nb-based alloys. *Microscopy and Microanalysis* **28** (2022) 946–952.
4. A.S. Gornakova, B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, N.S. Afonikova, M.I. Karpov, E.A. Novikova, A.I. Tyurin  
Phase composition, nanohardness and Young's modulus in Ti-Fe alloys after heat treatment and high pressure torsion  
*Metals* **11** (2021) 1657. <https://doi.org/10.3390/met11101657>
5. B.B. Straumal, R. Kulagin, B. Baretzky, N.Yu. Anisimova, M.V. Kiselevskiy, L. Klinger, P.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, R.Z. Valiev  
Severe plastic deformation and phase transformations in high entropy alloys: a review. *Crystals* **12** (2022) 54.  
<https://doi.org/10.3390/cryst12010054>
6. B.B. Straumal, R. Kulagin, L. Klinger, E. Rabkin, P.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, B. Baretzky  
Structure refinement and fragmentation of precipitates under severe plastic deformation: A review. *Materials* **15** (2022) 601  
<https://doi.org/10.3390/ma15020601>
7. A. Korneva, B. Straumal, A. Gornakova, A. Kilmametov, L. Gondek, L. Litynska-Dobrzynska, R. Chulist, M. Pomorska, P. Zigba  
Formation and thermal stability on  $\omega$ -phase in Ti-Nb and Ti-Mo alloys subjected to HPT. *Materials* **15** (2022) 4136  
<https://doi.org/10.3390/ma15124136>
8. R.Z. Valiev, B. Straumal, T.G. Langdon  
Recent advances in SPD processing of nanostructured materials with superior properties. *Ann. Rev. Mater. Res.* **52** (2022) 357-382  
<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-081720-123248>



9. Б.Б. Страумал, Ю.Д. Заворотнев, Л.С. Метлов, П. Б. Страумал, А.Г. Петренко, Е.Ю. Томашевская.  
Фазовые превращения, вызванные кручением под высоким давлением  
*ФММ* **123** (2022) 1283-1288.  
<https://doi.org/10.31857/S0015323022600964>
10. А.А. Мазилкин, С.Г. Протасова, б.б. Страумал, А.В. Дружинин  
Автоколебания крутящего момента при деформации кручением под высоким давлением сплава NdFeB  
*Письма в ЖЭТФ* **116** (2022) 675-680  
<https://doi.org/10.31857/S1234567822220050>
11. A. Korneva, B. Straumal, A. Kilmametov, S. Kopacz, M. Szczerba, Ł. Gondek, G. Cios, L. Lityńska-Dobrzyńska, R. Chulist  
Phase transitions and mechanical behavior of Ti-3wt.%Nb alloy after high pressure torsion and low-temperature annealing  
*Mater. Sci. Eng. A* **857** (2022) 144096.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144096>
12. A.S. Gornakova, A. Korneva, A. Tyurin, N.S. Afonikova, A.R. Kilmametov, B.B. Straumal  
Omega Phase Formation and Mechanical Properties of Ti–1.5 wt.% Mo and Ti–15 wt.% Mo Alloys after High-Pressure Torsion  
*Processes* **11** (2023) 221.  
<https://doi.org/10.3390/pr11010221>
13. A.S. Gornakova, B.B. Straumal, A.I. Tyurin, N.S. Afonikova, A.V. Druzhinin, G.S. Davdian, A.R. Kilmametov  
Phase transformations caused by heat treatment and high pressure torsion in TiZrHfMoCrCo alloy. *Materials* **16** (2023) 1354.  
<https://doi.org/10.3390/ma116041354>
14. B. Straumal, A. Gornakova, G. Davdian, A. Mazilkin, Ł. Gondek, M. Szczerba, A. Korneva  
Review - Phase Transitions in Ti Alloys Driven by the High Pressure Torsion  
*Mater. Trans.* **64** (2023) 1820-1832.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-MF2022044>
15. A. Gornakova, B. Straumal, A. Kuzmin, A. Tyurin, E. Chernyaeva, A. Druzhinin, N. Afonikova, G. Davdian  
Influence of heat treatment and high-pressure torsion on phase transformations in TiZrHfMoCr high-entropy alloy  
*Metals* **13** (2023) 1030  
<https://doi.org/10.3390/met13061030>

Заверяю:

Ученый секретарь ИФТТ РАН

к.ф.-м.н.

 Алексей Николаевич Терещенко