



Диссертация на государственном бюджетном образовании по специальности 01.04.07 – Технические науки
Научно-исследовательский институт физики и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук

Е. А. Колубаев

25 февраля 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Гохфельда Николая Викторовича «Электронно-микроскопическое изучение атомноупорядочивающихся сплавов на основе Cu-Pd и Cu-Au, подвергнутых интенсивной пластической деформации и последующим отжигам», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации

Ускоряющееся развитие мировой экономики диктует необходимость разработки и создания новых материалов, способных функционировать в разнообразных условиях. Кенным материалам относятся, в частности, упорядочивающиеся сплавы на основе благородных металлов, обладающих особыми свойствами, такими как высокая коррозионная стойкость, низкое электросопротивление, подходящие магнитные свойства. Для их практического применения всё более востребованным становится комплексное сочетание необходимых эксплуатационных характеристик, обеспечивающих наряду с достаточными электропроводностью и электроконтактными свойствами высокие прочность, пластичность, коррозионная стойкость. При этом важными являются простота химического состава создаваемых или модифицируемых материалов, технологичность металлургического процесса и последующих производственных переделов на имеющемся оборудовании. К числу основных современных способов повышения механических свойств металлических сплавов относятся способы, обеспечивающие наноструктурное упрочнение за счет формирования дислокационной субструктуры, распада пересыщенного твердого раствора с образованием высокодисперсных выделений, доменной субструктуры в упорядочивающихся сплавах, а также измельчения зёренной структуры поликристаллов вплоть до наноразмерного масштаба. В ряде сплавов интенсивная или мегапластическая деформация (МПД) может обеспечить образование ультрамелкозернистых (УМЗ) структурных состояний с размером зерен-субзерен от 10 до 100 нм. Однако если влияние МПД очень подробно изучалось в течение последних 20-30 лет на самых разных металлических системах (чистых металлах, модельных и промышленных сплавах), то такие систематические исследования на атомноупорядочивающихся сплавах, особенно специального индустриального назначения, таких как сплавы на основе Cu-Pd и Cu-Au, практически отсутствуют.

Это обстоятельство и определяет актуальность темы диссертационной работы Н.В. Гохфельда, посвящённой установлению закономерностей структурных и фазовых превращений, формирования структурно-морфологических особенностей и

физических свойств упорядочивающихся сплавов на основе систем Cu-Pd и Cu-Au в исходном поликристаллическом состоянии, а также после интенсивной МПД и последующих отжигов для измельчения и модификации их зёренной структуры.

Структура и основное содержание диссертационной работы

Диссертационная работа Н.В. Гохфельда состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 232 цитируемых источников. Во введении обоснована актуальность темы и степень разработанности диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, описаны научная новизна результатов, их теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, степень достоверности и обоснованности, а также положения, выносимые на защиту, и личный вклад автора. Основное содержание диссертации представлено в 35 печатных изданиях, 5 из которых изданы в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 2 – в журналах, не входящих в перечень ВАК, а также 28 тезисах докладов и материалах на ряде российских и международных научных конференций. Диссертация содержит 155 страниц текста, 102 рисунков, 10 таблиц, 30 формул.

Первая глава посвящена анализу литературных данных исследований особенностей периодических структур, где подробно описаны механизмы и физические принципы формирования антифазных границ (АФГ), показаны основные методы и методики исследования периодических сверхструктур. Рассмотрено влияние упорядочения на электросопротивление и изменение физических свойств сплавов с дальним атомным порядком после воздействия МПД. Также в главе рассмотрены особенности лазерной сварки металлов.

Вторая глава посвящена описанию материалов исследования, методам и режимам их термомеханической обработки, экспериментальным методикам исследования структурных характеристик и комплекса физико-механических свойств. В качестве объектов для исследования были выбраны модельные упорядочивающиеся сплавы Cu₇₅Pd₂₅ (25 ат. %Pd), Cu₇₂Pd₂₈ (28 ат. %Pd), Cu₃Au+4%Ag, Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0} и промышленный сплав золота 585 пробы. Сплавы, синтезированные в отделе прецизионных сплавов ИФМ УрО РАН, выплавлены из высокочистых компонентов. Исследования структуры и фазового состава образцов выполнены с помощью рентгеноструктурного фазового анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Измерены электросопротивление, твердость и механические свойства на растяжение.

Третья глава посвящена исследованию сплавов в исходном состоянии. Изучение исходного состояния образцов сплава Cu₇₅Pd₂₅ после рекристаллизационного отжига и упорядочения показало, что размер зерен сплава составил 40–110 мкм (средний размер 80 мкм). С-домены оказались достаточно крупными, имели форму пластин, габитус которых параллелен плоскости {110}. Кроме того, структура сплава Cu₃Pd характеризуется слоистым типом длиннопериодной сверхструктуры (ДПСС). В сплаве с отклонением от стехиометрического состава Cu₇₂Pd₂₈ исходная тетрагональная сверхструктура характеризуется меньшими размерами С-доменов и морфологией упорядоченных доменов лабиринтного типа. Эта морфология упорядоченных доменов несколько отличается от пакетной морфологии, типичной для иерархии С-доменов в сплаве Cu₃Pd. В сплаве Cu_{74.5}Pd_{24.5}Fe_{1.0} после той же термической обработки на упорядочение, что и для чистого Cu₃Pd легирование 1 ат. %Fe привело к некоторой дестабилизации сверхструктуры L1₂ в сплаве Cu₃Pd: увеличению (на 5 %) среднего периода нанодоменной периодической субструктуры, уменьшению размеров термических и С – доменов, некоторому уменьшению степени атомного порядка вследствие наличия атомов Fe в виде твердого раствора замещения в сверхструктуре Cu₃Pd. По данным изучения сплава Cu₇₂Au₂₄Ag₄ после рекристаллизационного отжига

размер зёрен сплава составил в исходном состоянии 30–70 мкм, в отличие от сплава 585 пробы, где размер зерен превышал 300 мкм.

В четвертой главе приведено описание структуры и свойств сплава Cu₃Pd после мегапластической деформации кручением под высоким гидростатическим давлением при комнатной температуре. При умеренной пластической деформации внутризёрненная субструктура измельчается до наноразмерного масштаба с образованием наноразмерных доменов, в которых наблюдается дальний атомный порядок. После МПД с истинной деформацией $e = 5.2$ сплав с дальним атомным порядком может быть подвергнут ещё большей пластической деформации с формированием ещё более мелкой зёрменно-субзёрнной структурой. Показано, что максимальное измельчение зёрен и более высокая однородность по размеру зёрен УМЗ структуры достигается при $n = 10 - 15$ оборотов, то есть тогда, когда деформация $e = 6.7 - 7.3$. В этом случае большинство зёрен после МПД имели размер от нескольких до десятков нанометров. Обнаружено, что сверхструктурные рефлексы на микроэлектронограммах после сильной МПД не наблюдаются, что указывает на полное разрушение дальнего атомного порядка в сплаве.

Для получения атомного упорядочения после МПД был произведен ряд отжигов. Изучение структуры данных образцов показало, что полный атомный порядок был восстановлен в УМЗ-сплаве при температуре отжига 450⁰С.

Микротвёрдость образцов сплава меняется от 1900 МПа в состоянии полного атомного порядка до 3100 МПа после МПД (после 15 оборотов), в процессе которого имеет место формированиеnanoструктурного состояния и атомное разупорядочение. Последующие отжиги при температуре 300, 400, 450 и 500⁰С немонотонно уменьшают величину микротвердости. Увеличение микротвердости до 2720 МПа достигается в сплаве с высокой степенью дальнего атомного порядка в УМЗ состоянии.

Микроструктура проволоки после волочения и последующих отжигов при 300, 400, 450 и 500⁰С была подобна структуре, полученной на образцах после их деформации при комнатной температуре. Сравнивая полученные результаты, можно видеть, что после многопроходного волочения образцов до больших степеней деформации ($e=3.5$ и 5.0) и последующих их отжигов образцы сплава Cu₃Pd обладают высокими прочностными и удовлетворительными пластическими характеристиками.

В пятой главе приведено описание структуры и свойств сплава Cu₃Pd после МПД при криогенной температуре и последующих отжигов. МПД образцов сплава при криогенной температуре протекает качественно подобно МПД при комнатной температуре, за исключением выявленных различий в степени измельчения зёрненной структуры и достигаемого упрочнения сплава, что следует из данных по измерению микротвердости.

В шестой главе рассмотрено влияние атомного упорядочения и величины зёрен кристаллической структуры на электрическое сопротивление исследуемых сплавов.

Седьмая глава посвящена изучению влияния импульсного лазерного воздействия на структуру и свойства сплава Cu₃Pd. Импульсное термическое лазерное воздействие (ИЛВ) оказывали на дисковые образцы в исходном неупорядоченном состоянии после закалки образцов от высокой температуры. Кроме того, была осуществлена лазерная сварка образцов данного сплава. В работе предложена схема точечного лазерного воздействия, которая демонстрирует весь спектр влияний, возникающих при лазерной обработке, от контактной зоны луча, где происходит испарение металла с образованием воронки, до зоны термического влияния, где происходит только локальный нагрев. На схеме распределения зон лазерного воздействия в зависимости от температуры, отдельно выделены 2 зоны плавления, в первой из которых формируется глобулярная кристаллическая структура с размером

зёрнен-субзёрн наноразмерного масштаба, а во второй - дендритная субмикроструктура ликвационного происхождения.

Научная новизна результатов диссертационной работы

В работе получен ряд новых и важных научных результатов, определяющих ее научную новизну. К наиболее существенным можно отнести следующие.

1. Впервые показано, что мегапластическая деформация приводит к полному разрушению дальнего атомного порядка и формированию высокопрочного ультрамелкозернистого состояния в исходно упорядоченных сплавах на основе систем Cu-Pd и Cu-Au. Процессы атомного разупорядочения и измельчения зёрненной структуры происходят одновременно.
2. Обнаружен эффект ускорения процесса атомного упорядочения при отжиге сплавов после предварительной мегапластической деформации, обусловленный механизмами первичной рекристаллизации и одновременного атомного упорядочения. Установлено, что мегапластическая деформация и последующая термообработка при температурах ниже фазового перехода «порядок-беспорядок» позволяет получить высокопрочное ультрамелкозернистое состояние этих сплавов с высокой степенью дальнего атомного порядка, обладающих сравнительно низким электрическим сопротивлением.
3. Установлено, что мегапластическая деформация при криогенной температуре ($T = 77$ K) приводит к более сильному, чем деформация до той же самой величины при комнатной температуре, упрочнению сплава Cu₃Pd и эффект бо́льшего упрочнения сохраняется при последующем низкотемпературном отжиге (особенно при 300 – 400°C), ответственном за атомное упорядочение ультрамелкозернистого сплава.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертационной работы

Установленные в работе экспериментальные данные дополняют представления о физике процессов, протекающих при мегапластической деформации упорядочивающихся сплавов. Разработанный деформационно-термический способ, сочетающий мегапластическую деформацию волочением (или прокаткой при комнатной температуре) и отжиг, был апробирован для получения высокопрочного пластичного упорядоченного сплава Cu₃Pd. Достигнуты высокие прочностные (предел текучести $\sigma_{0.2}$ в пределах 550 – 750 МПа; временное сопротивление σ_b – 670 – 1000 МПа) и пластические (относительное удлинение δ в пределах 5-11%) свойства проволок этого сплава в упорядоченном состоянии. Результаты, полученные при исследовании микроструктуры и свойств сплавов после мегапластической деформации и последующих отжигов, дают возможность рекомендовать их для практического использования в качестве низкоомных электрических проводников с хорошими электроконтактными свойствами.

Достоверность и обоснованность результатов исследования

Достоверность и научная обоснованность полученных результатов, выводов и положений определяется применением современных апробированных методов и подходов, модельных представлений, комплексным исследованием на современном сертифицированном экспериментальном оборудовании, воспроизводимостью и соответствием известных данных с результатами, полученными автором разными взаимодополняющими методами на сплавах на основе Cu-Pd и Cu-Au.

Апробация работы

Результаты работы широко обсуждены на многочисленных профильных российских и международных научных конференциях, основное содержание диссертации в ведущих рецензируемых научных изданиях, что свидетельствует об их признании. Автореферат работы полностью воспроизводит содержание диссертации, которое соответствует указанной специальности.

По теме диссертации опубликовано 7 научных работ в научных журналах, 28 тезисов докладов и материалов научных конференций и школ-семинаров.

Замечания по диссертационной работе

1. Автор диссертации сделал вывод о значительном количественном и качественном влиянии интенсивной (мегапластической) деформации кручением или волочением на структурно-фазовое состояние изученных сплавов систем Cu-Pd и Cu-Au, в частности, показано, что такое воздействие на образцы сплавов приводит к полному разрушению дальнего атомного порядка. Это очень интересный фундаментальный результат исследований. Вызывает сожаление то, что автор не использовал имеющуюся у него возможность применить наиболее информативный метод прямого разрешения просвечивающей электронной микроскопии, который мог бы дать важную информацию о тонких особенностях разупорядоченного состояния сплавов.
2. В главе 7 диссертации для более ясного понимания результатов работы не хватает исследований с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, в том числе высокого разрешения.
3. Осталось не вполне ясным, почему потребовалось дополнительное легирование сплава на основе Cu-Pd именно атомами Fe, а не другими химическими элементами, а сплава на основе Cu-Au атомами серебра в количестве 4 ат. % Ag, а не 8.7 ат.% Ag, как в промышленном сплаве на основе золота 585 пробы.

Указанные замечания не снижают ценности диссертационной работы и ее высокой положительной оценки.

Общая оценка диссертационной работы

В целом диссертационная работа Гохфельда Н.В. «Электронно-микроскопическое изучение атомноупорядочивающихся сплавов на основе Cu-Pd и Cu-Au, подвергнутых интенсивной пластической деформации и последующим отжигам» является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены важные теоретические и экспериментальные результаты. Диссертация имеет все необходимые разделы от формулировки цели и постановки задач, методов их решения до результатов расчетов и экспериментов, их анализа, выводов и практических рекомендаций. Материалы работы представлены в достаточно большом числе публикаций. Автореферат диссертации и публикации полно и правильно отражают основное содержание работы. Диссертационное исследование Николая Викторовича Гохфельда соответствует пунктам 1 и 3 паспорта специальности 01.04.07.

Заключение

Считаем, что диссертационная работа «Электронно-микроскопическое изучение атомноупорядочивающихся сплавов на основе Cu-Pd и Cu-Au, подвергнутых интенсивной пластической деформации и последующим отжигам», соответствует всем требованиям Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней и пунктам 1 и 3 Паспорта специальности, а ее автор Н.В. Гохфельд заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа и отзыв обсуждены на научном семинаре лаборатории материаловедения сплавов с памятью формы ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН). Протокол №51 от «20» февраля 2020 г.

Отзыв составил

Советник директора по научно-организационным вопросам, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского Отделения Российской академии наук
доктор физико-математических наук профессор

Александр Иванович Лотков

«25» февраля 2020 г.

Лоткова А.И. заверяю.
ИФПМ СО РАН,
физико-математических наук

Н.Ю. Матолыгина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН)

Адрес: 634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4

Тел: +7 (3822) 49-18-81;

E-mail: root@ispms.tomsk.ru;

Сайт: <http://www.ispms.ru>

Сведения о ведущей организации

по диссертации Гохфельда Николая Викторовича «Электронно-микроскопическое изучение атомноупорядочивающихся сплавов на основе Cu-Pd и Cu-Au, подвергнутых интенсивной пластической деформации и последующим отжигам», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУН ИФПМ СО РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	634055, СФО, Томская обл., г. Томск, проспект Академический, д. 2/4
Веб-сайт организации	www.ispms.ru
Телефон организации	+7(3822)491881
Адрес электронной почты организации	root@ispms.tomsk.ru
Список основных публикаций работников организации по теме рецензируемой диссертации за последние 5 лет (не более 15)	<p>[1] Lotkov A.I., Koval Yu.N., Grishkov V.N., Zhapova D.Yu., Timkin V.N., Firstov G.S. Unfluence of Deformation during Warm Rolling on Martensitic Transformation Temperatures and the Value of Superelasticity and Shape Memory Effects in Ti_{49,2}Ni_{50,8}(at %) Alloy // Inorganic Materials: Applied Research. – 2015.–V.6.–No. 5.–pp.498-505.</p> <p>[2] Lotkov A.I., Grishkov V.N., Kashin O.A., Baturin A.A., Timkin V.N., Zhapova D.Yu. Formation of a SMC Structure upon Warm Isothermal Deformation and its Influence on Martensitic Transformations in Titanium-Nickelide Based Alloys // Russian Physics Journal.–2015.–Vol.58.–No.6.–pp.750-755. doi: 10.1007/s11182-015-0562-1.</p> <p>[3] Лотков А.И., Гришков В.Н., Батурина А.А., Дударев Е.Ф., Жапова Д.Ю., Тимкин В.Н. Влияние тёплой деформации методом abc-прессования на механические свойства никелида титана // Письма о Материалах.–2015.–5 (2).–С.170-174.</p> <p>[4] Жапова Д.Ю., Лотков А.И., Гришков В.Н., Тимкин В.Н., Родионов И.С., Колеватов А.С., Белослудцева А.А. Неупругие свойства никелида титана после тёплого abc-прессования // Известия вузов. Физика.–2016.–Т. 59.–№7/2.–С.60-64.</p> <p>[5] Полетика Т.М., Гирсова С.Л., Лотков А.И., Круковский</p>

- К.В. Субструктурно-фазовые превращения при термообработках нанокристаллического сплава Ti-50.9 at.% Ni. Письма в ЖТФ.- 2018. Т. 44, вып. 34.- С.3-10.
- [6] M.N. Krivosheina, S.V. Kobenko, E.V. Tuch, O.A. Kashin, A.I. Lotkov and Yu.A. Khon. Fracture features of anisotropic materials at different impact velocities // European Journal of Computational Mechanics, 2017. 26:5-6, pp. 609-621. doi 10.1080/17797179.2017.1393733.
- [7] Кашин О.А., Дударев Е.Ф., Лотков А.И., Гришков В.Н. Закономерности накопления неупругой деформации при квазистатическом и циклическом изгибе крупнозернистого и субмикрокристаллического никелида титана медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов.- 2017. № 5. С. 30–37.
- [8] A.I. Lotkov, V.N. Grishkov, D.Yu. Zhapova, A.A. Gusarenko, and V.N. Timkin. Impact of Plastic Straining in the Martensitic State on the Development of the Superelasticity and Shape Memory Effects in Titanium-Nickelide-Based Alloys // Technical Physics Letters. – 2018. – Vol.44, No.11. – pp.995-998
- [9] Lotkov A., Grishkov V., Timkin V., Baturin A., Zhapova D. Yield stress in titanium nickelide-based alloys with thermoelastic martensitic transformations // Materials Science and EngineeringA.–2019.–V.744.–pp.74-78; doi:10.1016/j.msea.2018.11.072.
- [10] Lotkov A., Grishkov V., Baturin A., Timkin V. and Zhapova D. Yield Stress and Reversible Strain in Titanium Nickelide Alloys after Warm Abc Pressing//Materials,- 2019, V.12, Iss.19, 3258; doi:10.3390/ma12193258.
- [11] Tuch E., Krivosheina M., Kobenko S., Kashin O.A., Lotkov A.I., Khon Yu.A. Propagation of Longitudinal and Bulk Waves in Shock-Loaded Transversally Isotropic Single Crystals // Materials Science and Technology.–2019.–V.35.–Issue7.– pp.823-830; doi:10.1080/02670836.2019.1591775.
- [12] Anatolii Baturin, Aleksandr Lotkov, Victor Grishkov, Ivan Rodionov, Victor Kudiarov Effect of Hydrogen Redistribution during Aging on the Structure and Phase State of Nanocrystalline and Coarse-Grained TiNi Alloys//Journal of Alloys and Compounds.–2018.–Vol.751.–P.359-363;doi: 10.1016/j.jallcom.2018.04.045.
- [13] Grishkov V.N., Kopylov V.I., Lotkov A.I., Latushkina S.D., Baturin A.A., Girsova N.V., Timkin V.N., and Zhapova D.Yu. Effect of warm equal channel angular pressing on the structure and mechanical properties of Ti0.16Pd0.14Fe (wt%) alloy // Reviews on Advanced Materials Science. – 2019. – V.58. – pp.22-31; doi:10.1515/rams-2019-0005.
- [14] Baturin A., Lotkov A., Grishkov V., Rodionov I., Bordulev Y., Kabylkakov Y. Hydrogen diffusion and the effect of hydrogen on structural transformation in binary TiNi based alloys// International Journal of Hydrogen Energy, V.44, Iss.55, 2019, pp.29371-29379. doi:10.1016/j.ijhydene.-2019.04.243.
- [15] Muslov S.A., Lotkov A.I., Arutyunov S.D. Extrema of

Верно:



НИФПМ СО РАН

Н.Ю. Матолыгина