

Министерство промышленности и торговли
Российской Федерации
Государственный научный центр
Российской Федерации



**Центральный
научно-исследовательский
институт черной металлургии
им. И.П.Бардина**

Федеральное государственное унитарное предприятие
(ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»)

105005, г. Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2

Тел. (495) 777-93-01; Факс (495) 777-93-00

ИНН/КПП 7701027596/770101001

E-mail: chermet@chermet.net

www.chermet.net

_____ 20__ г. № 48/1236
На № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

**Первый заместитель генерального директора
ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, к.т.н.**



В.А. УГЛОВ

2017г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**на диссертационную работу Страумала Александра Борисовича
«Полное, неполное и псевдонеполное смачивание границ зерен твердыми и жидкими
фазами», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-
математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного
состояния.**

В современном мире для развития науки и техники постоянно требуются материалы с принципиально новыми свойствами. Классические материалы, такие как металлические сплавы, дерево, стёкла и пластмассы, уже не всегда отвечают заявленным требованиям. Возможные пределы усовершенствования макро и микроструктурных материалов почти достигнуты. Поэтому особенно **актуальными** являются новые направления развития науки о новых материалах.

Первое – исследование и разработка наноматериалов, в которых важнейшую роль в формировании свойств играют характеристики границ зерен и межфазных границ. Эти границы обладают свойствами, существенно отличающимися от свойств объема кристаллов, а их относительное количество в наноматериалах делает их свойства определяющими для свойств материалов в целом.

Второе – управление дизайном границ зерен. Суть данного направления заключается в том, что разрабатывать новые материалы необходимо, заранее зная свойства границ раздела и создавая нужные концентрации и конфигурации тех или иных границ раздела для достижения заданных свойств материала. Для развития дизайна границ зерен необходимо обладать знаниями о свойствах того или другого типа границ раздела и о способах влияния на концентрацию и конфигурацию границ раздела для того, чтобы уже непосредственно влиять на разрабатываемый материал. Исследование такого эффекта как зернограничный фазовый переход смачивания способствует выполнению обеих задач. Смачивание тесно

связано с поверхностями раздела, их конфигурациями и их энергиями. Суть фазового перехода смачивания заключается в смещении равновесия между поверхностями раздела, сходящимися в тройном стыке, в результате повышения или понижения температуры и, следовательно, изменения значения энергий поверхностного натяжения у поверхностей раздела. Так как свойства границ раздела зависят от структуры этих границ, а значит и энергии, то эффект зернограничного фазового перехода смачивания обеспечивает прямую связь между свойствами границ раздела и величиной температуры смачивания данной границы раздела. Таким образом, научные исследования, проведенные в данной диссертационной работе, **актуальны** для развития современной науки и потенциально могут оказать большое влияние на прикладные направления современного материаловедения.

Структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы (186 источников). Объем диссертации: 114 страниц, в том числе 61 рисунок и 1 таблица.

Во введении описана актуальность данной научной работы, ее научная новизна, практическая ценность, поставлены цели и задачи исследования и сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен подробный и обстоятельный обзор литературных источников, посвященный фазовому превращению смачивания. Описана история открытия данного эффекта, основания, позволяющие причислить данный эффект к фазовым превращениям, области, в которых встречается данный эффект, и важность его исследования. Так же описаны возможные состояния смачивания, их различия, а также параметры, которыми можно описать состояние смачивания.

Во второй главе описаны материалы и методы, использовавшиеся в данном исследовании. Приведена мотивация для исследования именно выбранных автором систем. Описаны способы применения экспериментальных методик и показана необходимость их применения. В ходе экспериментальной работы использовались следующие методы исследования: просвечивающая электронная микроскопия, высокоразрешающая просвечивающая микроскопия и высокоугловая кольцевая темнопольная сканирующая просвечивающая электронная микроскопия, метод дифракции обратно рассеянных электронов.

В третьей главе описаны исследования твердофазного смачивания границ зерен в системах Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In. В системе Al–Mg твердофазное смачивание границ зерен протекает полностью. В системе Zr–Nb доля полностью смачиваемых границ зерен не достигает 100%. В системе Cu–In был обнаружен обратимый переход смачивания. В температурном интервале от 370 до 440°C доля смачиваемых границ растёт до 93%, но по мере увеличения температуры до 520°C она падает до нуля.

В четвертой главе приведены результаты исследования псевдонеполного смачивания в системах Al–Zn, Nd–Fe–B и WC–Co. Показано, что псевдонеполное смачивание на границах зерен существует и возможно как в случае жидкофазного смачивания, так и в случае твердофазного смачивания границ зерен. Это подтверждено исследованием образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. В частности в образцах сплавов Al–Zn были получены микрофотографии, где четко различима тонкая прослойка на границах зерен, имеющая кристаллическую структуру, но недостаточный объем, чтобы называться самостоятельной фазой.

В пятой главе приведены исследования жидкофазного смачивания границ зерен в системе Cu–In методом изучения дифракции обратно рассеянных электронов. Данный метод позволил провести картирование кристаллографических ориентировок зерен и на основе этого проанализировать смачивание отдельных типов границ зерен. Показано, что спектр встречающихся в системе границ зерен не равномерен. Преобладают границы с большими углами разориентировки и низкой симметрией. Спектр найденных границ зерен также неравномерно распределен по температурам смачивания. Большая часть границ зерен (80%) полностью смачивается уже в узком температурном интервале 50°С выше температуры перитектического превращения. Приведен анализ твердофазного и жидкофазного смачивания в данной системе, и сделан вывод о схожести встречающихся в обоих случаях спектров границ зерен.

Практическая значимость. Экспериментальные данные о протекании зернограницного фазового перехода смачивания позволяет анализировать характер формирования структуры материалов и предсказывать в дальнейшем свойства двухфазных структур. Зная механические и физические свойства, соответствующие той или иной структуре в зависимости от доли смачиваемых границ, можно управлять формированием заданных свойств материалов, подбирая различные последовательности термической и/или механической обработки.

Особую важность имеет исследование твердофазного смачивания, так как оно протекает в температурных интервалах, которые соответствуют рабочим температурам многих деталей и механизмов. Знание процессов, протекающих в двухфазных поликристаллах с различной долей смачиваемых границ и различной топологией ансамбля зернограницных прослоек второй фазы, а также характера изменения механических свойств, позволяет своевременно производить замену деталей еще до их разрушения или улучшать их прочностные свойства и долговечность с помощью легирования.

Исследование псевдонеполного смачивания имеет особую важность для практического применения. До недавних пор это явление оставалось неизвестным из-за трудности его наблюдения. Наличие данного зернограницного фазового перехода объясняет

множество непонятных ранее явлений и процессов. В частности, стали понятны причины высокой пластичности ультрамелкозернистых сплавов Al–Zn при комнатной температуре, высокие прочность и пластичность твердых сплавов WC–Co при кажущемся неполном смачивании твердых зерен карбида вольфрама мягкой кобальтовой матрицей, а также уникальные магнитные свойства сплавов Nd–Fe–B для постоянных магнитов, которые обеспечиваются прослойками неодима толщиной в несколько нанометров между зернами фазы Nd₂Fe₁₄B.

Объяснение взаимной связи энергетического спектра встречающихся в поликристаллических образцах границ зерен и температур их смачивания – важный шаг в развитии дизайна границ зерен, когда свойства определяются параметрами внутренних поверхностях раздела (в частности – границ зерен). Зная свойства границ зерен, причины появления тех или иных границ в рассматриваемой системе и обладая способностью нужным образом влиять на структуру ансамблей границ, можно заранее «спроектировать» новый материал с необходимыми свойствами.

Научная новизна. Принципиально новыми результатами в данной работе являются следующие:

1. Экспериментальное подтверждено существование псевдонеполного смачивания на границах зерен при их смачивании жидкой (Nd–Fe–B, WC–Co) и второй твердой (Al–Zn) фазами. До сих пор псевдонеполное смачивание наблюдалось только на внешних поверхностях.
2. Установлены температурные интервалы зернограницного фазового перехода смачивания второй твердой фазой в системах Al–Mg, Zr–Nb и Cu–In. В системе Al–Mg смачивание начинается при температуре $T_{wsmin} = 220$ °C, но при $T_{wsmax} = 410$ °C все границы зерен Al/Al являются полностью смачиваемыми. В системе Zr–Nb полное смачивание всех границ зерен не наступает. В сплавах Cu–In наблюдается двойной (реверсивный) фазовый переход смачивания с температурами начала прямого и обратного смачивания $T_w = 370$ °C и $T_{dw} = 520$ °C.
3. Экспериментально установлена корреляция между температурами смачивания отдельных типов границ зерен и энергетическим спектром границ зерен в поликристалле на примере системы Cu–In. Спектр встречающихся границ очень схож при всех изученных температурах (в стационарном состоянии при заданной температуре).

Достоверность полученных результатов. Полученные в диссертации результаты, положения и выводы достоверны и сомнения не вызывают. Они подтверждены использованием ряда эффективных современных методик исследования. Все методики выполнялись в строгом соответствии мировым стандартам качества подобных исследований. Достигнутые результаты находятся в удовлетворительном согласии с существующими и

полученными опытными данными. Статьи, основанные на проведённых исследованиях, опубликованы в российских и зарубежных высокорейтинговых периодических изданиях. Сделанные в диссертации выводы обоснованы и соответствуют как задачам исследования, так и полученным результатам.

Замечания по диссертации. При чтении диссертации возникает ряд вопросов:

1. Псевдонеполное смачивание границ зерен расплавом обнаружено автором в сплавах WC–Co и сплавах для постоянных магнитов. Возможно ли наблюдать это явление в других классах металлических материалов, например, в сталях?
2. Псевдонеполное смачивание границ зерен второй твёрдой фазой автор наблюдал в сплаве алюминий - цинк, подвергнутом кручению под высоким давлением, которое приводит к весьма неравновесным процессам структурообразования. Возникает вопрос, насколько общим является феномен псевдонеполного смачивания границ зерен второй твёрдой фазой и можно ли его наблюдать в равновесных условиях?
3. Почему автор совершенно не обсуждает в тексте диссертации явления смачивания (в частности – псевдонеполного) на внутренних межфазных границах раздела, ограничившись только случаем двух фаз и границ зерен в одной из них?

Сделанные замечания не меняют общей положительной оценки диссертации А.Б. Страумала. Работа обладает достаточной новизной идей и полученных результатов. Все результаты представляют большой интерес и вносят весомый вклад в физику конденсированного состояния.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы.

Проведенные научные исследования применимы для использования в качестве теоретической основы для разработки новых материалов с заданными свойствами. Данная работа может представлять большой интерес для ученых научно-исследовательских организаций и ВУЗов, занимающихся изучением и разработкой новых материалов и образовательной деятельностью в данном направлении.

Общее заключение. Результаты диссертации докладывались на пятнадцати международных и общероссийских конференциях, а также полностью отражена в девяти публикациях. Основополагающий личный вклад А.Б. Страумала в результаты диссертации не вызывает сомнений..

Диссертация А.Б. Страумала представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, и отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с п. 9 Положения о порядке присуждения учёных степеней (постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г.) и соответствует паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния (п.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 п.3. «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния»). А.Б. Страумал заслуживает присвоения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании Научно-технического совета Института металловедения и физики металлов ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» 28 ноября 2017 года (протокол № 11/17).

Зам. председателя НТС ИМФМ, к.т.н.



А.И. Ковалев

Ученый секретарь НТС, к.ф.-м. н.



В.П. Филиппова