ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ИЛЬИНОВОЙ Татьяны Николаевны «Кристаллизация, механические и коррозионные свойства аморфных металлических сплавов $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$ и $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

Аморфные сплавы (АС) зачастую отличаются рядом ценных свойств, таких как высокая прочность, твердость, пластичность. Их величины существенно превышают таковые для кристаллических материалов. Кроме того, АС на основе железа являются магнитомягкими и характеризуются стойкостью к коррозии. Направленного изменения их свойств можно добиться при частичной кристаллизации АС, сопровождающейся получением своеобразных композиционных материалов на основе кристаллической и аморфной фаз. Для кристаллизации АС обычно используют термическую обработку. В то же время не менее эффективной может оказаться кратковременная фотонная обработка с продолжительностью от долей до единиц секунды с использованием широкополосного излучения газоразрядных ламп. При этом достигаются ускорение синтеза и высокая дисперсность синтезируемых фаз, обусловленная малым временем протекания диффузионных процессов, необходимых для роста кристаллов зарождающейся фазы. В связи с этим целью работы Ильиновой являлось установление структурных превращений в аморфных сплавах $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$ и $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ в результате термической или фотонной обработки и их корреляции с механическими и коррозионными свойствами. **Актуальность** исследования обусловлена использованием нового подхода для улучшения свойств конструкционных материалов на основе подобных сплавов.

Научная новизна диссертации определяется выявлением структурных превращений исследуемых аморфных сплавов в ходе термической или фотонной обработки и установлением ряда особенностей полученных продуктов, таких как:

- немонотонная зависимость твердости, модуля упругости и доли пластической деформации от температуры или энергии поступающего на образец излучения;
- восстановление доли пластической деформации в работе индентирования аморфного сплава $Fe_{78}P_{20}Si_2$ после его кристаллизации;
- повышение стойкости к коррозии аморфных сплавов после структурной релаксации в 0,1М растворе Na_2SO_4, который является аналогом промышленной среды.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в сопоставлении механических свойств сплавов (аморфных и кристаллизованных). Наиболее значимым

представляется сделанное автором предположение о значимой роли структурной единицы (Fe_3P) в организации структуры как аморфной, так и кристаллической фазы. Причем эта единица, видимо, становится основной зарождающейся структуры. Установлены режимы обработки, приводящие к формированию аморфно-кристаллических композитов с оптимальными механическими и коррозионными свойствами. Полученные автором результаты могут быть рекомендованы для создания сплавов на основе феррофосфора, перспективного для изготовления сердечников трансформаторов, магнитных датчиков, звукозаписывающих головок. Автором также показано, что фотонная обработка дозой ниже порога кристаллизации повышает стойкость к коррозии исследованных аморфных сплавов.

Достоверность результатов определяется тем, что исследование выполнено на современном научном и методическом уровне с использованием широкого комплекса современных методов исследования.

Диссертационная работа Ильиновой Т.Н. изложена на 91 странице, включая 35 рисунков, 4 таблицы и список литературы из 125 наименований. Она состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, перечислены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, приведены сведения об апробации результатов работы, публикациях, структуре и объеме работы.

Первая глава диссертационной работы представляет собой литературный обзор. В нем рассмотрены модели структуры АС, структурные превращения при термообработке, механические и коррозионные свойства аморфных сплавов. Рассмотрены механизмы деформации и коррозии в 0,1М растворе Na_2SO_4.

Во **второй главе** описаны методы получения аморфных сплавов, используемые методы активации процесса кристаллизации, методы анализа фазового состава и структуры, методы исследования свойств. Для аттестации образцов автором применен комплекс современных методов. Исследование структурных превращений проводили методами рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии. Механические свойства исследовали методами динамического наноиндентирования и одноосного растяжения. Стойкость к коррозии оценивали гравиметрическим методом и анализом потенциодинамических i,E-кривых.

В третьей главе сопоставлены структурные изменения АС $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$ и $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$, активируемые как традиционной, так и фотонной обработкой. Исходный сплав $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$ имеет аморфную структуру, что подтверждено

рентгеновскими дифрактограммами и микродифракцией. Увеличение температуры отжига или дозы поступающего на образец излучения повышает долю кристаллических фаз и средний размер ОКР. Причем если при термообработке это преращение протекает в узком интервале температур, то фотонная обработка позволяет контролировать степень кристалличности, мягко меняя свойства материала.

В четвертой главе представлены результаты исследования механических свойств АС и их изменение при кристаллизации. Деформация исходных и кристаллизованных АС обеих исследуемых систем носит упругопластический характер. При этом изменение твердости образцов с увеличением температуры обработки или дозы облучения имеет сходный характер и отражает последовательность структурных превращений. Зарождение кристаллических фаз приводит к повышению твердости и модуля Юнга, а также снижению доли пластической деформации в работе наноиндентирования. При этом для всех видов обработки максимальная твердость приходится на композитную структуру с большим содержанием нанокристаллических интерметаллидов (~80%), ограничивающих пластическую деформацию аморфной фазы. Дальнейшая обработка приводит к снижению твердости. При большой скорости нагружения наблюдаются увеличение доли пластической деформации, уменьшение твердости и модуля упругости.

В пятой главе представлены результаты исследования стойкости к коррозии АС, сплавов после фотонной обработки и со сформированными зонами локальной деформации. Установлены потенциалы и скорости растворения сплавов. Показано, что стойкость к коррозии частично закристаллизованных аморфных сплавов исследованных систем ниже, чем исходных аморфных вследствие образования дефектов кристаллической структуры (межфазных границ и границ зерен), а также снижения содержания пассивирующих компонентов в приповерхностном слое. Установлено, что локальная деформация образцов определяет многократное увеличение скорости анодных процессов, а коррозия происходит в зоне следов пластической деформации и приводит к образованию микротрещин.

В **заключении** приводятся выводы по результатам диссертационной работы, в которых сформулированы основные новые результаты работы.

При знакомстве с диссертационной работой Ильиновой Т.Н. у оппонента возник ряд замечаний и вопросов.

1. Во введении автор обосновывает выбор составов АС возможностью «использования природнолегированного кремнием, марганцем, ванадием и углеродом феррофосфора после его восстановления до состава, склонного к аморфизации, при сохранении большего количества легирующих элементов. Выбор систем определялся также

отсутствием данных об исследовании структуры и свойств данных сплавов, возможным практическим применением в качестве магнитомягких материалов». Откровенно говоря, это звучит не очень убедительно. В мире много месторождений железа с разным составом и большинство из них не исследованы. Кроме того, оптимальные свойства могут соответствовать составу с другой стехиометрией. В постановке задачи состав сплавов уже не приводится. Хотелось бы более понятного обоснования выбора состава сплавов.

2. Автор делает вывод о том, что «немонотонное изменение твердости образцов с увеличением температуры обработки или дозы облучения имеет одинаковый характер и отражает последовательность структурных превращений». Это заключение трудно сделать, глядя на рисунки 21 и 25 диссертации, где зависимость твердости от этих параметров представляется хаотичной и описана «пилообразным» графиком. Хотелось бы знать погрешность измерений, их воспроизводимость. Почему зависимость описывалась соединением точек?
3. Автор отмечает, что «Формирование участков локальной деформации в приповерхностном слое аморфного сплава $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ приводит к снижению его коррозионной стойкости вследствие увеличения свободной поверхности контактирующей с коррозионной средой и возможного отличия элементного состава вновь образовавшихся участков поверхности». В этой связи возникает вопрос о возможном наличии на поверхности сплава оксидной пленки, повышающей коррозионную стабильность металла. Строго говоря, нарушение поверхности металла в результате индентирования, скорее приводит не к существенному увеличению поверхности, контактирующей с коррозионной средой или изменению ее элементного состава, а именно к нарушению оксидной пленки на поверхности.
4. Описание работы диссертации не всегда является легким для восприятия. Впечатление усугубляет обилие сокращений, которые читателю трудно удержать в голове.

Сделанные замечания не касаются существа работы и не влияют на общую положительную оценку диссертации Ильиновой Т.Н., выполненной на высоком научном уровне и оформленной в соответствии с требованиями существующих нормативных документов. Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, представлены в трех статьях в рецензируемых российских журналах из перечня ВАК и в тезисах одиннадцати докладов на научных конференциях различного уровня, на которых она прошла всестороннюю апробацию.

Считаю, что диссертационная работа Ильиновой Т.Н. является оригинальным и законченным научно-квалификационным исследованием, вносящим значимый вклад в

развитие химии твердого тела. Полученные автором результаты достоверны, а выводы обоснованны.

Диссертационная работа Ильиновой Т.Н. «Кристаллизация, механические и коррозионные свойства аморфных металлических сплавов $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$ и $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$» соответствует паспорту специальности 02.00.21 - химия твердого тела и отвечает критериям пп. 9-1 1,13,14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями Постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335). На основании этого полагаю, что ее автор, Ильинова Татьяна Николаевна, заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 - химия твердого тела.

Официальный оппонент

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий лабораторией ионики функциональных материалов ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Ярославцев Андрей Борисович

19.03.2019

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Тел.: +7 (495) 633-85-62

E-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Подпись чл.-корр. РАН, д.х.н. Ярославцева Андрея Борисовича заверяю

Ученый секретарь ИОНХ РАН, к.х.н. М.Н. Смирнова