

УТВЕРЖДАЮ

И. о. проректора по научной и инновационной
деятельности Национального исследовательского
Томского государственного университета,
кандидат геолого-минералогических наук



Краснова Татьяна Семеновна

«28» августа 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Дубинского Сергея Михайловича «Механизмы аномалий термомеханического поведения сплавов с памятью формы на основе Ti-Ni и Ti-Nb-Zr и возможности управления ими», представленную на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертационной работы.

Диссертация Дубинского Сергея Михайловича посвящена исследованию механизмов аномалий термомеханического поведения сплавов с памятью формы на основе Ti-Ni и Ti-Zr-Nb и поиску возможностей управления этими аномалиями. Группы сплавов с памятью формы систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb представляют наибольший интерес в настоящий момент. Первая группа сплавов – сплавы на основе системы Ti-Ni хорошо зарекомендовали себя как с точки зрения технического применения, так и с точки зрения применения в качестве медицинских изделий и устройств. Тогда как вторая группа – безникелевые сплавы с памятью формы системы Ti-Zr-Nb являются перспективными материалами для ортопедических медицинских имплантатов, получаемых как традиционными методами, так и методами аддитивных технологий. Однако в ходе исследования сплавов обеих систем накопился целый ряд неясных моментов связанных с реализацией их термомеханического поведения, как общих, так и индивидуальных, для каждой системы. Термомеханическое поведение заключается в реализации функциональных свойств этих сплавов, а функциональные свойства этих сплавов являются структурно чувствительными и зависят как от зернового / субзернового и фазового строения сплавов, так и от особенностей кристаллических решеток фаз, участвующих в обратимом термоупругом мартенситном превращении, лежащем в основе свойств сверхупругости и памяти формы. Таким образом, цель работы, заключающаяся в определении особенностей строения и свойств кристаллических фаз и закономерностей

фазовых и структурных (внутрифазовых) превращений, объясняющих атомные механизмы аномальных явлений, оказывающих значимое влияние на физические и функциональные свойства сплавов с памятью формы систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb является важной и актуальной.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа изложена на 281 странице машинописного текста, состоит из введения, 6 глав и заключения из 11 пунктов. Работа включает 96 рисунков, 5 таблиц, список использованных источников из 251 наименования.

Во введении проведен обзор исследуемых сплавов с памятью формы с описанием накопившихся аномальных (неясных) моментов. Сформулированы цель и задачи работы, перечислены научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, подтверждение достоверности и апробации результатов.

В первой главе диссертации рассмотрено формирование наноструктур аустенита в результате термомеханической обработки сплавов систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb. Показано разное влияние типа нанозеренной структуры на функциональные свойства сплавов с памятью формы, что делает необходимым их разделение и предложена их градация на: нанозеренную, наносубзеренную и смешанную структуры. Уточнена схема формирования наноструктур при увеличении степени деформации от умеренной до интенсивной.

Во второй главе изучены особенности протекания мартенситного превращения, вызванного напряжением в сплавах систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb в зависимости от размера зерна исходной фазы – аустенита. Установлено, что во всех размерах зерна аустенита, если превращение активируется напряжением, то оно протекает по классическому механизму без следов «плавного» изменения параметров решетки от аустенита к мартенситу при превращении.

В третьей главе проведен поиск критического размера зерна аустенита, в котором не будет реализовываться мартенситное превращения под напряжением, в сплавах с памятью формы систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb. Определено, что критический размер зерна существует и составляет 4,5 нм в сплаве Ti-Ni и 36 нм в сплаве Ti-Zr-Nb для превращения под напряжением. Аналогично ранее наблюдаемому в сплаве с памятью формы системы Ti-Ni установлено существование критического размера зерна для превращения при охлаждении в сплаве системы Ti-Zr-Nb. Этот размер в 5 раз больше, чем в сплавах Ti-Ni и составляет ≈ 250 нм. Существование критического размера зерна объясняет уменьшение максимальной полностью обратной деформации при измельчении зерна в наноразмерной области.

В четвертой главе рассмотрено существование скоростной зависимости параметров решеток мартенсита сплавов с памятью формы Ti-Ni и Ti-Zr-Nb в ходе нагрева-охлаждения от криогенных температур до температуры в интервале обратного мартенситного превращения. Показано, что в ходе нагрева-охлаждения параметры решеток мартенсита изменяются анизотропно в сторону «генетически» связанных параметров решетки аустенита, причем это поведение и значения параметров при каждой температуре не зависят от скорости в интервале от 0,03 °C/сек до >50 °C/сек и направления изменения температуры (нагрева или охлаждения). Признаки предпереходных явлений перед обратными мартенситными превращениями отсутствуют в отличие от прямых превращений, где наблюдаются так называемые предмартенситными явлениями в аустените.

В пятой главе описано обнаружение и всестороннее изучение аномального элинварного поведения сплава Ti-22Nb-6Zr, впервые обнаруженного только при охлаждении от 550 до 150 °C в эксперименте с обратным крутильным маятником. На основании изучения магнитных свойств сплава, рентгенодифракционных исследований, механических испытаний и атомистического моделирования упругих свойств, было установлено, что данное поведение является элинварным поведением нового типа и присуще ОЦК β -фазе этого сплава, и не связано с магнитными взаимодействиями, фазовыми превращениями, предпереходными явлениями, высокой плотностью дислокаций или низкой симметрии кристаллической решетки. Далее в результате экспериментального поиска получено стабильное в пределах 10 циклов двустороннее элинварное поведение как при охлаждении, так и при нагреве, а также обнаружено схожее по механизму элинварное поведение в бинарном сплаве Ti-50Nb.

В шестой главе проведено сравнение атермического и изотермического вариантов ω -фазы в сплавах Ti-Zr-Nb. Экспериментально установлено, что оба варианта ω -фазы в сплавах Ti-Zr-Nb являются одной фазой с гексагональной решеткой с соотношением $c/a=0,613$ и различаются кинетикой образования и процессами релаксации напряжений. Показано, что в обоих случаях основным механизмом образования ω -фазы является сдвиговой механизм, тогда как диффузионный механизм участвует в формировании изотермического варианта ω -фазы при высоких температурах, но играет второстепенную роль.

В заключении диссертационной работы сформулированы основные выводы по проведенному анализу.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечивается тем, что исследования проведены с использованием современных методик и оборудования, созданных с участием автора. Полученные результаты легли в основу публикаций в рецензируемых журналах и

представлены и обсуждены на российских и международных конференциях, а также вошли в качестве результативной части в отчеты по проектам.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

- Предложена и обоснована результатами статистического анализа темнопольных электронномикроскопических изображений и особенностей электронной дифракции градиация нанокристаллических структур, образовавшихся в результате ТМО в СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb. Показаны термомеханические условия образования тех или иных типов наноструктур в случае СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb.

- Доказано существование минимального критического размера зерна аустенита для мартенситного превращения под напряжением и определена его величина в СПФ Ti-Ni и СПФ Ti-Zr-Nb, а в СПФ Ti-Zr-Nb – и для мартенситного превращения при охлаждении. Критический размер зерна для превращения под напряжением оказался на порядок меньшим, чем для превращения при охлаждении. Установлено, что деградация функциональных свойств СПФ Ti-Ni в нижней части нанометрового диапазона размеров зерен аустенита обусловлена затруднением, а затем и подавлением мартенситного превращения под напряжением по мере приближения размера зерна к критическому.

- Доказано сохранение нормального мартенситного («дискретного») механизма превращения решетки мартенсита в решетку аустенита под напряжением во всем нанометровом диапазоне размеров зерен, где это превращение возможно в СПФ Ti-Ni и СПФ Ti-Zr-Nb. Признаков непрерывного и неоднородного механизма превращения решетки аустенита в решетку мартенсита в этих условиях не обнаружено.

- Показано, что параметры решеток мартенсита при нагреве не только стремятся к соответствующим («генетически» связанным с ними) параметрам решеток высокотемпературных фаз B2 в СПФ Ti-Ni и β в СПФ Ti-Zr-Nb, но и не зависят от скоростей нагрева-охлаждения и длительности изотермических выдержек, даже при температурах потери стабильности мартенситом (выше A_n). Кристаллические решетки мартенсита в СПФ Ti-Ni и СПФ Ti-Zr-Nb сохраняют свою сингонию неизменной и неискаженной при изменении их параметров во всем интервале температур существования. При этом решетка мартенсита претерпевает однородную деформацию и в ней отсутствуют локальные атомные смещения (предпереходные явления) перед началом обратного превращения в аустенит.

- Обнаружено нетипичное элинварное поведение, реализующееся в СПФ Ti-22Nb-6Zr; экспериментально и с помощью численного моделирования определен механизм этого поведения – уникально низкая температурная зависимость межатомного упругого взаимодействия в ОЦК решетке высокотемпературной β -фазы.

– Показано, что атермическая и изотермическая ω -фазы в СПФ Ti-Zr-Nb – это разновидности одной и той же фазы, с ведущим сдвиговым механизмом образования, одинаковыми параметрами решетки, но различающиеся степенью релаксации микронапряжений. Диффузионный механизм играет второстепенную роль и участвует только в случае образования изотермической ω_{iso} -фазы при повышенных температурах старения.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в определении критического размера зерна, при приближении к которому затрудняется, а затем и блокируется протекание мартенситного превращения под напряжением, а следовательно, и реализация эффектов сверхупругого поведения и памяти формы, а также генерация реактивного напряжения. Предложена и успешно применена методика деформационной стабилизации мартенсита при $T_{комн.}$ в СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb с точками M_n ниже комнатной температуры, позволяющая определять параметры решетки мартенсита и кристаллографический ресурс обратимой деформации выше M_n без использования криогенной техники или тензометрии. Выявлены температурно-скоростные условия получения воспроизводимого двухстороннего (при нагреве и охлаждении) эливарного эффекта нового типа в СПФ Ti-22Zr-6Nb, и показана возможность существования такого поведения в других парамагнитных титановых стабильных β -сплавах, как, например, Ti-50Nb. Обоснована возможность практического применения этого эффекта в результате высокотемпературных механических испытаний.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы. Результаты диссертационной работы С.М. Дубинского могут быть использованы в Московском государственном технологическом университете «Станкин» (г. Москва), Институте физики твёрдого тела РАН (г. Черноголовка), Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), в научно-исследовательских институтах и центрах, занимающихся исследованиями и разработками сплавов с памятью формы и упругих элементов.

Соответствие автореферата содержанию диссертации. Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

Подтверждение опубликованных основных результатов диссертации в научной печати. Основное содержание диссертации с достаточной полнотой изложено в 25 печатных работах, из них 17 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени

доктора наук (в том числе статьи, входящие в Scopus), 2 патента Российской Федерации, 1 глава в коллективной монографии, 2 учебных пособия, 3 ноу-хау.

Замечания к диссертационной работе:

1. При рассмотрении влияния режимов термомеханической обработки на формирование наноструктурного состояния безникелевых сплавов системы Ti-Zr-Nb не рассмотрено влияние промежуточной степени деформации: в работе рассматриваются только умеренная ($\epsilon=0,3$) и интенсивная ($\epsilon=3,0$) деформации. Для полноты картины следовало бы рассмотреть и промежуточную степень деформации, как это было сделано для сплавов системы Ti-Ni.

2. При исследовании аномального элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr в работе не исследуется текстура сплава и не учитывается ее влияние на упругие свойства сплава. Представляется интересным исследование влияния текстуры на элинварное поведение сплава.

3. В ходе демонстрации стабильности двустороннего (при нагреве и охлаждении) элинварного поведения, проверена стабильность такого поведения только в 10 первых циклах нагрева-охлаждения. В случае реального применения, потенциальные элементы из элинварного сплава, как правило, должны выдерживать гораздо большее количество термоциклов.

4. При исследовании элинварного поведения как в сплаве Ti-22Nb-6Zr, так и в сплавах сравнения, в работе использован узкий интервал скоростей нагрева и охлаждения. Не понятно, как будет вести себя сплав при существенно более медленном или, наоборот, более быстром нагреве и охлаждении.

5. В диссертационной работе большинство методик подготовки образцов и проведения экспериментов приведены недостаточно подробно, вместо этого даны ссылки на соответствующие публикации автора, где методики детально описаны. Такой подход затрудняет восприятие работы.

6. Диссертационная работа носит, прежде всего, фундаментальный характер, в результате чего практическая составляющая представлена недостаточно подробно и не очевидна.

Указанные замечания не снижают научного и практического значения выполненной работы и не влияют на новизну и достоверность положений, выносимых на защиту.

Заключение

Диссертационная работа Дубинского Сергея Михайловича «Механизмы аномалий термомеханического поведения сплавов с памятью формы на основе Ti-Ni и Ti-Nb-Zr и

возможности управления ими», является самостоятельным, логически завершенным исследованием. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», а ее автор, Сергей Михайлович Дубинский, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Отзыв составлен заведующим лаборатории физики высокопрочных кристаллов Сибирского физико-технического института Национального исследовательского Томского государственного университета, доктором физико-математических наук, профессором Чумляковым Юрием Ивановичем на основании положительного заключения объединенного семинара кафедры физики металлов физического факультета и лабораторий Сибирского физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова Национального исследовательского Томского государственного университета (протокол № 42 от 28.08.2024).

Заведующий лабораторией физики
высокопрочных кристаллов
Сибирского физико-технического института
имени академика В.Д. Кузнецова
Национального исследовательского
Томского государственного университета,
доктор физико-математических наук
(01.04.07 – Физика твердого тела),
профессор

Чумляков Юрий Иванович

28 августа 2024 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»; 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36; тел. (3822) 52-98-52, rector@tsu.ru, <http://www.tsu.ru>