

«Утверждаю»
Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института физики твердого тела
имени Ю. А. Осипьяна Российской академии наук



чл.-корр. РАН А.А. Левченко

31 октября 2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Александры Павловны Барановой
«Структурные факторы и термомеханические условия проявления нетипичного элинварного эффекта в сплавах с памятью формы на основе Ti-Nb», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности **1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».**

Актуальность темы диссертационной работы

На сегодняшний день перспективным направлением в материаловедении является открытие новых классов материалов со специальными функциональными свойствами, а также поиск закономерностей управления этими свойствами и за счет обнаружения причин появления данного свойства. Одним из таких свойств является постоянства модуля упругости в широком температурном диапазоне, названное элинварным эффектом. На сегодняшний день проблемы описания механизмов элинварности, их получения и изучения стабильности данного свойства были широко изучены, ввиду безальтернативности использования этой группы материалов в авиационной и космической технике, точных приборах и деталях ответственного назначения, с постоянными упругими свойствами в интервале рабочих температур.

В титановом сплаве с памятью формы Ti-22Nb-6Zr (ат.%) был обнаружен нетипичный для группы титановых сплавов элинварный эффект при охлаждении из β -области в широком интервале температур (около 400 °С), что представляет большой интерес. В более ранних работах было описано элинварное поведение в упорядоченных сплавах системы Ti-Ni и неупорядоченных β -титановых сплавах системы Ti-Nb-Zr-O, однако природа данного явления была связана с предмартенситным размягчением решетки в температурном интервале до 150 °С перед термоупругим мартенситным превращением, самим мартенситным превращением, особенностями низкосимметричной

низкотемпературной фазы (B19') или высокой плотностью дефектов кристаллической решетки.

В диссертационной работе А.П. Барановой были рассмотрены различные механизмы элинварного поведения для сплава Ti-22Nb-6Zr с памятью формы, включая магнитные доменные взаимодействия, фазовые превращения, предмартенситные явления, высокая плотность дислокаций и анизотропия температурных зависимостей упругих модулей в низкосимметричной кристаллической решетке с целью обнаружения природы элинварного поведения, а также предложены способы управления этим эффектом и его стабилизации.

Поэтому актуальность диссертационной работы А.П. Барановой, посвященной изучению структурных факторов и термомеханических условий проявления нетипичного элинварного эффекта в сплавах с памятью формы на основе Ti-Nb, следует считать актуальной.

Основные результаты работы представлены и изложены в 6 печатных работах, 3 из которых входят в международные базы данных «Scopus» и «Web of Science».

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Экспериментально выявлена природа элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr при охлаждении в температурном интервале от 550 °C до 150 °C, связанная с межзатомным взаимодействием в кристаллической решетке ОЦК β -фазы.
2. Выявлено отсутствие зависимости элинварного поведения от структурны β -фазы.
3. Выявлены пути подавления выделения изотермической ω_{iso} -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr при нагреве за счет определения минимальной критической скорости нагрева что привело к реализации элинварного поведения при нагреве и охлаждении.
4. Выявлено, что при нагреве со скоростью выше критической, элинварный эффект в сплаве Ti-22Nb-6Zr является циклически стабильным и сохраняется после 10 циклов нагрева и охлаждения.
5. Выявлено элинварное поведение, по подобному сплаву Ti-22Nb-6Zr механизму, в стабильном титановом β -сплаве Ti-50Nb (ат.%), однако в более узких температурных интервалах, чем в сплаве Ti-22Nb-6Zr. В неупорядоченном титановом метастабильном β -сплаве Ti-15Nb-19Zr (ат.%) с памятью формы выявлено элинварное поведение в температурном интервале 25–200 °C и обратно, по отличному сплаву Ti-22Nb-6Zr механизму, природа которого связана с предмартенситным размягчением решетки.

6. Впервые экспериментально выявлено, что $\beta \rightarrow \omega_{iso}$ превращение в сплаве Ti-22Nb-6Zr имеет ярко выраженную C-образную кинетику с максимальной скоростью при 300 °C. Выделение и рост ω_{iso} -фазы реализуются в основном по сдвиговому механизму и контролируются микронапряжениями, а диффузионное перераспределение элементов играет второстепенную роль.

Практическая значимость работы заключается обнаружении материала, открывающего новый класс элинварных немагнитных коррозионностойких материалов на основе титана с широким интервалом рабочих температур ($\Delta T = 400$ °C), а также выявлении методов получения элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr при нагреве и охлаждении за счет определения минимальной критической скорости нагрева (~ 8–9 °C/мин), подавляющей выделение изотермической ω -фазы при нагреве.

Обнаруженное элинварное поведение в сплаве Ti-22Nb-6Zr было подтверждено механическими испытаниями в широком интервале температур, что позволяет использовать это свойство на практике.

Определенная схема выхода в температурный интервал старения для наиболее интенсивного образования изотермической ω_{iso} -фазы, заключающаяся в быстром охлаждении до комнатной температуры в воде и последующий быстрый нагрев в разогретой печи также представляет большой практический интерес, ввиду возможности управлением $\beta \rightarrow \omega_{iso}$ превращением.

Достоверность полученных результатов обеспечена большим объемом данных, полученных при помощи использования современного научно-исследовательского оборудования, а также отсутствием противоречий полученных результатов с современным представлением и имеющимися литературными данными.

Диссертант А.П. Баранова успешно представила результаты диссертационной работы в нашей организации и дала исчерпывающие ответы на все заданные вопросы.

Структура и основное содержание работы

Настоящая диссертационная работа изложена на 112 страницах машинописного текста. В работу входят: введение, 6 глав, 7 выводов. Работа включает 62 рисунка, 6 таблиц, библиографический список, состоящий из 117 наименований.

Во введении представлены актуальность, цель и задачи, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, апробация и методология настоящего исследования.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором автор в полной мере рассмотрел известные на сегодняшний день механизмы реализации

элинварного поведения, а также классические фазовые превращения в титановых сплавах с памятью формы, определяющие их свойства и основные режимы термомеханической обработки, определяющие свойства сплавов с памятью формы.

В качестве основного материала для исследования выбран сплав Ti-22Nb-6Zr с памятью формы, на котором впервые был обнаружен нетипичный элинварный эффект при охлаждении, в двух структурных состояниях (полигонизованном и рекристаллизованном) для оценки влияния структурной зависимости элинварного поведения.

На основе анализа литературных источников были определены основные цели и задачи работы, выбраны сплавы сравнения: сплавы с памятью формы Ti-15Nb-19Zr и Ti-50,0Ni (ат.%), и стабильные β -титановые сплавы Ti-50Nb и Ti-30Mo (ат.%). Все сплавы сравнения исследовали в рекристаллизованном состоянии.

Во второй главе описаны выбранные режимы ТМО, включающие прокатку и отжиг для формирования полигонизованной и рекристаллизованной структур.

Описаны методики исследования микроструктуры, фазового состава, определения модуля упругости с помощью физико-механических испытаний.

В третьей главе проведено исследование природы элинварного эффекта в сплаве Ti-22Nb-6Zr. Установлено, что взаимодействие магнитных доменов, фазовые превращения, предмартенситные явления, высокая плотность дислокаций и анизотропия температурной зависимости упругих модулей не могут быть причинами нетипичного элинварного поведения сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном или рекристаллизованном состояниях β -фазы при охлаждении в температурном интервале от 550 до 150 °С.

Выдвинуто предположение, подкреплённое моделированием, что наблюдаемый элинварный эффект является результатом аномального межатомного взаимодействия в самой β -фазе исследуемого сплава.

В четвертой главе выявлены возможности управления элинварным эффектом в сплаве Ti-22Nb-6Zr и его стабилизации.

Определена минимальная критическая скорость нагрева для подавления выделения ω_{iso} -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr с памятью формы, составляющая 8–9 °С/мин, что позволило реализовать двухсторонний (при нагреве и охлаждении) элинварный эффект в сплаве Ti-22Nb-6Zr в температурном интервале от 150 до 550 °С.

Экспериментально установлено, что в сплаве Ti-22Nb-6Zr с памятью формы в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях β -фазы элинварный эффект является структурно-независимым и циклически стабильным. Температурный коэффициент квадрата резонансной частоты (f_r^2), на протяжении 10 циклов нагрева и

охлаждения со скоростью выше критической не превышающим по абсолютной величине $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Продемонстрировано элинварное поведение сплава Ti-22Nb-6Zr в состоянии β -фазы, подтвержденное механическими испытаниями в широком интервале температур, что позволяет использовать это свойство на практике.

В пятой главе рассмотрены особенности формирования изотермической ω -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr.

Экспериментально обнаружено, что в области температур 250–375 $^\circ\text{C}$ $\beta \rightarrow \omega_{iso}$ превращение в сплаве Ti-22Nb-6Zr имеет ярко выраженную С-образную кинетику с максимальной скоростью при 300 $^\circ\text{C}$, при этом выделение и рост ω_{iso} -фазы реализуются в основном по сдвиговому механизму и контролируются микронапряжениями, а диффузионное перераспределение элементов играет второстепенную роль.

Экспериментально установлены режимы нагрева и охлаждения для управления процессом формирования ω_{iso} -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr: быстрое охлаждение до комнатной температуры в воде и последующий быстрый нагрев в разогретой печи приводит к интенсивному старению сплава, тогда как остальные схемы выхода в температурный интервал старения приводят к значительному уменьшению скорости образования ω_{iso} -фазы.

В шестой главе проведен поиск элинварного эффекта в β -сплавах других систем.

Обнаружено, что элинварный эффект, по абсолютной величине подобный найденному в сплаве Ti-22Nb-6Zr с памятью формы, наблюдается и в стабильном β -титановом сплаве Ti-50Nb, однако в двух узких температурных интервалах 25–175 $^\circ\text{C}$ и 375–550 $^\circ\text{C}$. Показано, что в неупорядоченном метастабильном β -титановом сплаве Ti-15Nb-19Zr (ат.%) с памятью формы проявляется элинварный эффект в температурном интервале 25–200 $^\circ\text{C}$ и обратно, а в стабильном β -титановом сплаве Ti-30Mo и упорядоченном В2-сплаве Ti-50,0Ni (ат.%) с памятью формы элинварное поведение не обнаружено.

Диссертационная работа заканчивается выводами и списком использованных источников.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы.

Обнаруженный в настоящей диссертационной работе материал открывает новый класс высокотемпературных элинварных немагнитных коррозионностойких материалов на основе титана с широким интервалом рабочих температур ($\Delta T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$), который может быть использован в авиационной и космической технике, точных приборах и деталях ответственного назначения.

Замечания по диссертационной работе:

1. Не обоснован выбор точного состава и режимов ТМО исследуемых сплавов, а именно степень деформации ($\epsilon=0.3$) и температура отжига.
2. Не объяснено отсутствие проведения физико-механических испытаний на сплаве Ti-50Nb.
3. Не обоснованы температуры старения, не проведены отжиги при 225 и 400 °С (рис. 51, стр. 81).
4. Не объяснено количество выбранных циклов при термоциклировании, а именно для полигонизованного состояния сплава проведено 10 циклов, а для рекристаллизованного – 3 цикла. (стр. 61, рис. 37).

Данные замечания не снижают высокий уровень диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа А.П. Барановой является законченной научной работой. В рамках исследования были получены новые результаты, которые имеют как научный, так и значительный практический интерес. Работа соответствует специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния». Результаты исследования, выносимые на защиту, были представлены и описаны в 3 печатных работах, из них 3 входящие в международные базы данных Web of Science, Scopus и ВАК. Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

По объему выполненных исследований, их актуальности и научному уровню диссертационная работа отвечает всем требованиям (п. II. 9-14 положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.) к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. (01.04.07) – Физика конденсированного состояния, а ее автор Александра Павловна Баранова заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Доклад по диссертации А.П. Барановой был заслушан на заседании семинара «Физическое материаловедение» 19 октября 2022 г.

Отзыв обсужден на заседании Ученого совета ИФТТ РАН 31 октября 2022 г.

Составитель отзыва:

Заведующий лабораторией поверхностей раздела в металлах Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, профессор
Борис Борисович Страумал

Подпись Б.Б. Страумала заверяю.



Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, к.ф.-м.н.



Терещенко А.Н.

Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН). Адрес: 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна д. 2. Тел.: 8(496)52 219-82.
E-mail: adm@issp.ac.ru