

## ОТЗЫВ

официального оппонента профессора, доктора физико-математических наук Кривобокова В. П. о диссертационной работе Семина Виктора Олеговича **«Структура и свойства поверхностных сплавов, сформированных путём импульсного электронно-пучкового плавления систем «Ti-Ta пленка/подложка TiNi»**, представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» и в ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения» Сибирского отделения РАН (г. Томск). Диссертация состоит из введения, восьми разделов, выводов и списка литературы, включающего 292 наименования. Изложена на 209 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков, 9 таблиц.

**Актуальность** темы диссертационных исследований не вызывает сомнений. Работа посвящена изучению структурно-фазовых превращений в композициях типа «Ti-Ta плёнка/подложка TiNi» под действием мощных импульсных электронных пучков. Автор справедливо отмечает, что сегодня для повышения коррозионной и износостойкости изделий в радиационных полях и химически активных средах применяются технологии, связанные с формированием многокомпонентных, наноструктурных функциональных покрытий и защитных слоёв. Перспективными считаются аддитивные технологии, которые предполагают обработку поверхности материалов высокоинтенсивными пучками частиц (ионов, электронов, фотонов), вызывают модификацию фазового и элементного составов в тонком поверхностном слое, способствуют созданию нанокompозитных и метастабильных структур и, как следствие, многократно повышают эксплуатационные характеристики поверхности.

Актуальным является вопрос о физических причинах образования структурно-фазовых состояний в приповерхностных слоях после обработки концентрированными потоками энергий. Сплавы на основе никелида титана обладают уникальными механическими свойствами – эффектами памяти формы и сверхэластичности.

Для металлических биоматериалов принципиально необходимым для практического применения является знание их физико-механических свойств.

ИФПМ СО РАН	
«	03 ОКТ 2018 201 г.
вх. №	7
индекс	

В случае сверхэластичных сплавов TiNi приоритетными являются две проблемы, ограничивающие их практическое применение: большое содержание токсичного никеля (порядка 50 ат. %) и сравнительно невысокие усталостные характеристики. Поэтому перспективным способом улучшения биосовместимости и усталостной долговечности является создание безникелевых поверхностных сплавов Ti-Ta на поверхности TiNi методом электронно-пучкового синтеза. Он основан на принципах аддитивных технологий и осуществляется в едином вакуумном цикле путём многократного чередования операций осаждения плёнки (50-100 нм) и её жидкофазного перемешивания с подложкой. Важным свойством метода является то, что в нём между подложкой и слоем синтезированного сплава образуется диффузионная зона, обеспечивающая высокую когезионную прочность.

Эти соображения подтверждают **актуальность** выполненной работы.

**Анализ содержания диссертации.** Показана степень разработанности темы, цель и задачи, научная новизна и практическая значимость работы, методология и методы исследований, положения, выносимые на защиту, отражена апробация работы. Отмечены публикации, личный вклад автора, структура и объем диссертации.

**Первый раздел** посвящён литературному обзору фазовых превращений мартенситного типа в сплавах на основе Ti-Ni и Ti-Ta.

**Во втором разделе** представлены теоретические и экспериментальные данные о структуре поверхностных сплавов и закономерностях формирования нано- и субмикроструктурных структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях металлических материалов, модифицированных с использованием низкоэнергетических сильнофокусированных электронных пучков.

**Третий раздел** содержит литературный обзор, включающий способы изучения и описания аморфных металлических материалов, в том числе модели структуры аморфных сплавов и методы построения функции радиального распределения атомов на основе данных по дифракции электронов.

**Четвёртый раздел** посвящён описанию использованных в диссертационной работе материалов, методов их поверхностной обработки и исследований. В качестве подложек использовался промышленный сплав на основе никелида титана (TiNi) марки TN1.

**В пятом разделе** представлено теоретическое обоснование выбора режимов облучения электронами. Рассмотрены результаты этого воздействия на структуру поверхностного слоя TiNi.

**В шестом разделе** приведены результаты электронно-микроскопических исследований структуры поверхностных Ti-Ta-Ni сплавов. На основе результатов исследований структуры и элементного состава был сделан вывод о том, что применение принципов аддитивных технологий приводит к образованию трехкомпонентных сплавов Ti-Ta-Ni с концентрационным градиентом.

**Седьмой раздел** посвящен анализу структуры атомного ближнего порядка в поверхностных сплавах, содержащих аморфную фазу, с помощью функций радиального распределения атомов, построенных по данным нанодифракции. Сделано заключение о том, что в основе кластерной структуры аморфного Ti-Ta-Ni поверхностного сплава лежат координационные многогранники, характерные для элементарной ячейки  $Ti_2Ni$ : икосаэдр  $Ti_7Ni_6$  и кластер  $Ti_{11}Ni_4$ .

**В восьмом разделе** приведены результаты термодинамических расчётов стеклообразующей способности сплавов системы Ti-Ta-Ni и исследования неупругих свойств систем «поверхностный Ti-Ta-Ni сплав/подложка TiNi». Исследования механического поведения TiNi сплавов до и после модификации их поверхности электронным пучком и формирования поверхностных сплавов показали, что при температурах испытаний, соответствующих разным структурным состояниям, происходит полное восстановление формы образцов.

В конце текста диссертации представлены основные выводы по итогам выполненной работы.

**Научная новизна.** В работе В. О. Семина получены новые и весьма важные результаты, отражающие закономерности процесса радиационно-стимулированного синтеза тонкослойных аморфно-наноконпозиционных Ti-Ta-Ni сплавов на поверхности TiNi с высокотемпературным эффектом памяти формы.

Изучена структура ряда поверхностных сплавов, созданных путём тонкоплёночного синтеза. Получены новые данные, расширяющие существующие представления о последовательности, типе и характере распределения структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях TiNi после облучения.

Впервые исследована структура ближнего порядка аморфного поверхностного сплава с помощью электронной нанодифракции. Предложена модель для описания топологического ближнего порядка. Сформулированы структурный и геометрический критерии образования аморфной и аморфно-нанокристаллической структуры в поверхностных Ti-Ta-Ni сплавах.

Проведена термодинамическая оценка склонности этих сплавов к аморфизации.

**Практическая значимость.** Выполненные исследования структуры и свойств TiNi сплава после воздействия электронного пучка и систем «поверхностный Ti-Ta-Ni сплав/подложка TiNi» развивают существующие представления о физических явлениях, происходящих в материалах при сверхскоростном затвердевании расплава. Развита метод электронно-лучевой нанодифракции, использованный для экспериментального определения функций радиального распределения атомов и параметров атомного ближнего порядка в аморфных металлических сплавах.

Сформулированные критерии образования стабильных аморфных и аморфно-нанокристаллических структур могут быть использованы для предсказания составов объёмных металлических стёкол в интерметаллических системах. Обоснованы режимы синтеза поверхностных сплавов, обеспечивающие формирование аморфно-нанокомпозитной, кристаллической и аморфной структур. На основании исследований неупругих свойств систем «поверхностный Ti-Ta-Ni сплав/подложка TiNi» сделано заключение о целесообразности применения использованных методик поверхностной обработки для сплавов на основе Ti-Ni с эффектами памяти формы и сверхэластичности.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается их непротиворечивым характером и соответствием существующим представлениям о физической сущности рассматриваемых явлений. Корректность выводов и положений, выносимых на защиту, определяются их детальным обоснованием, использованием современных апробированных методов исследования и испытания материалов, применением стандартных способов обработки и анализа данных, воспроизводимостью результатов и их взаимной согласованностью, а также сравнением с данными других авторов.

**Апробация результатов и публикации.** Результаты работы были широко представлены на профильных российских и международных научных конференциях.

Основное содержание диссертации изложено в виде 18 работ, в том числе двух статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 8 статей в зарубежных изданиях, индексируемых в библиографических базах данных Web of Science и Scopus, 1 патента и 7 тезисов докладов в материалах конференций.

Автореферат вполне адекватно отражает диссертацию.

У оппонента нет серьёзных претензий к диссертанту по поводу содержания и качества оформления диссертации. Тем не менее хотелось бы обратить внимание на некоторые недостатки в работе.

1. Важнейшим рабочим инструментом автора является электронный пучок. От его параметров существенно зависят структура, свойства синтезируемых материалов, пространственное распределение температуры радиационного разогрева и т.д. Автор решал задачу о механизмах диссипации энергии тормозящихся электронов. Вместе с тем в диссертации отсутствуют данные о многих важных параметрах пучков. Например, не указаны энергия электронов, их спектр, отсутствует временная развёртка тока, нет данных о тепловых константах, использованных в расчётах. Это затрудняет чтение текста и анализ результатов.
2. Облучение образцов для экспериментальных исследований производилось в вакуумной камере источника электронов. Флюенс частиц и плотность потока энергии пучка соответствовали условиям образования жидкой фазы на облучаемой поверхности. При этом давление составляло примерно  $10^{-3}$  Па. В подобных случаях непременно должно происходить интенсивное испарение атомов (подробно этот вопрос изложен в книге Блейхер Г.А., Кривобоков В.П. Эрозия поверхности твёрдого тела под действием мощных пучков заряженных частиц // Новосибирск: Наука, 2014. – 248 с.). Автор наблюдал этот эффект. Но не сделал попытки оценить его масштабы и степень влияния на кинетику формирования осаждаемых покрытий.
3. Анализ процесса теплопереноса в зоне воздействия пучка свидетельствует о том, что в условиях эксперимента по изучению диффузии на границе раздела фаз возникают значительные градиенты температуры, примерно  $10^7$  К/см и даже более. Это обстоятельство ставит вопрос о роли градиента температуры в формировании диффузионного потока. В подобных условиях этот фактор может быть важнее, чем градиент концентрации диффузанта. И тогда перенос его в пространстве будет определяться величиной и направлением градиента температуры. В представленной диссертации этот вопрос не рассматривался.

Данные замечания не меняют общего положительного отношения оппонента к данной работе. Они скорее указывают на возможное развитие

идей, высказанных в диссертации, направление дальнейших исследований и не влияют на общую, очень высокую оценку работы.

В целом диссертация представляет собой законченное научное исследование, в котором установлены основные закономерности формирования структуры и свойств поверхностных сплавов с помощью импульсного электронно-пучкового плавления систем «Ti-Ta плёнка/подложка TiNi».

По совокупности проведённых исследований и полученных результатов, их актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности диссертационная работа Семина Виктора Олеговича удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям Положения о присуждении учёных степеней ВАК РФ, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент, руководитель Научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга Инженерной школы ядерных технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доктор физико-математических наук, профессор

В.П. Кривобоков

**«Подпись проф. Кривобокова В. П. подтверждаю»**

Учёный секретарь Учёного совета Национального исследовательского  
Томского политехнического университета



О. А. Ананьева

Кривобоков Валерий Павлович, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30

Тел.: +7 (3822) 60-64-18; e-mail: [krivobokov@tpu.ru](mailto:krivobokov@tpu.ru)