



## Актуальность темы диссертации

Для повышения коррозионной стойкости и износостойкости в радиационных и химически-активных средах применяются технологии, связанные с формированием многокомпонентных, наноструктурных функциональных пленок/покрытий и защитных поверхностных слоев. К настоящему моменту крупные научно-технические достижения в материаловедении получены в области аддитивных технологий. Эффективность методов аддитивного производства металлических изделий зависит от возможности контролировать режимы осаждения и микроструктуру покрытий, тонких пленок и синтезированных поверхностных слоев на атомном уровне. Применение аддитивных технологий подразумевает обработку поверхности материалов высокоэнергетическими пучками (ионов, электронов, фотонов), которая приводит к модификации фазового, элементного составов в тонком поверхностном слое толщиной от единиц нанометров до 10 мкм, созданию нанокompозитных и метастабильных структур и, как следствие, многократному повышению эксплуатационных характеристик. В рамках существующей парадигмы «о взаимосвязи структуры и свойств» **актуальной задачей** является установление физических причин, отвечающих за формирование структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях материалов после обработки концентрированными потоками энергий.

Сплавы с памятью формы на основе никелида титана характеризуются уникальными механическими свойствами – эффектами памяти формы и сверхэластичности (ЭПФ-СЭ). Из-за стабильного проявления ЭПФ-СЭ данные материалы нашли применение в микро-электромеханических системах, а благодаря удовлетворительной биосовместимости – в биомедицинских приложениях. Для материалов, применяемых в медицине, обязательным является наличие целого комплекса физико-механических свойств, включающих, помимо биосовместимости, устойчивость к коррозии и усталостному разрушению. Для сверхэластичных сплавов TiNi в настоящий момент приоритетными являются две проблемы, ограничивающие их практическое применение: проблема большого (~ 50 ат. %) содержания токсичного никеля и сравнительно невысокие усталостные характеристики. В связи с этим **перспективным способом** улучшения параметров биосовместимости и усталостных характеристик TiNi представляется создание безникелевых поверхностных сплавов Ti-Ta на поверхности сплава TiNi методом электронно-пучкового тонкопленочного синтеза. Данный метод микрометаллургии основан на принципах аддитивных технологий и осуществляется в едином вакуумном цикле путем многократного чередования

операций осаждения тонкой (50–100 нм) пленки и ее жидкофазного перемешивания с подложкой, что позволяет минимизировать влияние примесных атомов (кислорода и углерода) на формирование конечной структуры. Другим важным преимуществом данного метода является то, что между подложкой и синтезированным поверхностным сплавом образуется диффузионная зона, обеспечивающая высокую когезионную прочность сцепления с материалом подложки.

### **Оценка выполненной соискателем работы**

Диссертация Семина В.О. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена физическая задача, связанная с оптимизацией условий формирования и изучением структуры поверхностных Ti-Ta сплавов, синтезированных путем импульсного электронно-пучкового плавления систем «пленка/подложка» на поверхности сплава TiNi.

### **Научная новизна диссертационной работы:**

1. Впервые, методами электронно-пучкового тонкопленочного синтеза, на поверхности сплава TiNi были сформированы тонкие (толщиной 1–2 мкм) слои трехкомпонентных Ti-Ta-Ni сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы.

2. Впервые изучена структура поверхностных сплавов, сформированных в результате тонкопленочного синтеза систем «Ti–30ат.%Ta пленка/подложка TiNi» и «Ti–40ат.%Ta пленка/подложка TiNi», и выявлены новые закономерности изменения элементного и фазового составов. Получены новые представления о последовательности, типе и характере распределения структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях TiNi сплава после воздействия низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП).

3. Впервые с применением методов электронной нанодифракции изучена структура атомного ближнего порядка в аморфном поверхностном сплаве. Предложена модель, описывающая топологический ближний порядок в таком сплаве, с применением координационных многогранников (кластеров), характерных для кристаллических фаз. Сформулированы структурный и геометрический критерии формирования аморфной и аморфно-нанокристаллической структуры в поверхностных Ti-Ta-Ni сплавах.

4. Проведена оценка склонности к аморфизации сплавов системы Ti-Ta-Ni с помощью термодинамической модели Миедымы. Представлены экспериментальные подтверждения результатов термодинамического моделирования аморфизации поверхностных сплавов систем Ti-Ta-Ni, в

которых содержание аморфизирующего элемента (никеля) находится в пределах от 15 до 43 ат. %.

5. Оценена степень влияния поверхностной обработки (НСЭП обработка, синтез поверхностных сплавов) на функциональные свойства TiNi сплавов и систем «поверхностный Ti-Ta сплав/подложка TiNi».

### **Теоретическая и практическая значимость диссертационного исследования**

Описанные в диссертационной работе результаты исследований структуры и свойств TiNi после воздействия НСЭП и систем «поверхностный Ti-Ta-Ni сплав/подложка TiNi» развивают существующие представления о физических явлениях, происходящих в материалах при сверхскоростной закалке из расплава. В работе развит метод электронной нанодифракции, использованный для экспериментального определения функций радиального распределения атомов и параметров атомного ближнего порядка в аморфных металлических сплавах. Сформулированные в диссертации полуэмпирические критерии формирования аморфных и аморфно-нанокристаллических структур могут быть использованы для предсказания составов склонных к аморфизации сплавов в интерметаллических системах переходных металлов. Обоснованы режимы синтеза поверхностных сплавов, обеспечивающие формирование в поверхностных слоях аморфно-накомпозиционной, кристаллической и аморфной структур. На основании исследований неупругих свойств систем «поверхностный Ti-Ta сплав/подложка TiNi» сделано заключение о целесообразности применения использованных поверхностных обработок для сплавов на основе Ti-Ni с ЭПФ-СЭ.

**Достоверность** полученных в диссертационном исследовании результатов, **справедливость** выводов и положений, выносимых на защиту, определяется использованием современных апробированных методов и подходов к исследованию и испытанию материалов, стандартизованных методов обработки и анализа экспериментальных результатов, воспроизводимостью и взаимосогласованностью результатов, полученных разными методами, а также данными других авторов.

### **Личный вклад соискателя**

Результаты, приведенные в диссертации, получены под научным руководством д.ф.-м.н., профессора Л. Л. Мейснер. Автором самостоятельно были подготовлены образцы для исследований методами просвечивающей электронной микроскопии. Электронно-микроскопические исследования были

выполнены как самостоятельно, так и при участии д.ф.-м.н. Т. М. Полетика, к.ф.-м.н. С. Л. Гирсовой, М. П. Калашникова. Измерения механических свойств были выполнены совместно с к.т.н. А. А. Нейманом. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, проведение экспериментов, анализе и интерпретации полученных результатов, разработке метода нанодифракции для изучения структуры атомного ближнего порядка в аморфных сплавах, подготовке докладов. Совместно с научным руководителем были сформулированы основные положения, выводы, подготовлены статьи по теме диссертации.

**Диссертационная работа выполнена в рамках** проектов РФФ № 15-13-00023 (от 18.05.2015) и № 18-19-00198 (от 26.04.2018).

**Основные содержание диссертации** изложено в 18 работах, из них – 2 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 8 статей в зарубежных изданиях, индексируемых в библиографических базах данных Web of Science и Scopus, 1 патент и 7 тезисов докладов в материалах российских и международных конференций.

*Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК:*

1. Особенности изменения структуры фазы В2 в поверхностном слое никелида титана после импульсного электронно-пучкового воздействия / Л. Л. Мейснер [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2014. – № 8. – Т. 57. – С. 60-66.

2. Фазовые и структурные состояния, индуцированные в приповерхностных слоях никелида титана импульсными сильноточными электронно-пучковыми воздействиями / А. А. Нейман [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58. № 2. – С. 103-112.

*Статьи в зарубежных изданиях, индексируемых в библиографической базе данных Web of Science и Scopus:*

3. Cross-sectional TEM analysis of structural phase states in TiNi alloy treated by a low-energy high-current pulsed electron beam / A.A. Neiman [et al.] // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 327. – P. 321–326.

4. Chemical composition and structure of the TiNi alloy surface layer formed after electron beam melting and crystallization / A. A. Neiman [et al.] // AIP Conf. Proc. – 2016. – Vol. 1783. – P. 020163-1–020163-5.

5. Effect of inclusions on cratering behavior in TiNi shape memory alloys irradiated with a low-energy, high-current electron beam / L. L. Meisner [et al.] // Surf. Coat. Tech. – 2016. – Vol. 302. – P. 495–506.

6. Influence of pulsed electron-beam alloying with tantalum on structural phase states in TiNi alloy / E. Gudimova [et al.] // Mater. Today: Proceedings. – 2017. – Vol. 4. – P. 4670–4674.

7. Formation of Ti-Ta-based surface alloy on TiNi SMA substrate from thin films by pulsed electron-beam melting / L. L. Meisner [et al.] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – Vol. 830. – P. 1–6.

8. Surface structure and physicomechanical properties of NiTi exposed to electron beam and ion-plasma treatment / S. Meisner [et al.] // AIP Conf. Proc. – 2017. – Vol. 1909. – P. 020134-1–020134-4.

9. Microstructural characterization of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by additive pulsed electron-beam melting of film/substrate system / L. L. Meisner [et al.] // J. Alloys Comp. – 2018. – Vol. 730. – P. 376–385.

10. Mechanical behavior of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by pulsed electron-beam melting of film/substrate system / S. N. Meisner [et al.] // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 437. – P. 217–226.

*Другие публикации:*

11. Пат. 2017137653/15(065731) Российская Федерация, МПК А61L 27/06, В82В 1/00, С22С 45/10, А61L 31/18, С22С 45/04, С23С 28/00. Способ синтеза рентгеноконтрастного поверхностного Ti-Ta-Ni сплава с аморфной или аморфно-нанокристаллической структурой на подложке из TiNi сплава / Мейснер Л. Л., Марков А. Б., Озур Г. Е., Ротштейн В. П., Мейснер С. Н., Яковлев Е. В., Гудимова Е. Ю., Сёмин В. О. ; патентообладатель ИФПМ СО РАН, ИСЭ СО РАН. – опубл. 11.04.18.

12. Изменение структуры и кратерообразование в сплаве TiNi, вызванные воздействием импульсного электронного пучка / В. О. Сёмин [и др.] // Сборник материалов XV российской научной студенческой конференции «Физика твердого тела». Томск, 18-20 мая 2016 г. – Томск: Изд. Дом ТГУ, 2016. – С. 81–83.

13. Структурно-фазовые состояния в сплаве никелида титана, сформированные в результате жидкофазного перемешивания системы «покрытие-подложка» Ta-TiNi импульсным электронным пучком / В. О. Сёмин [и др.] // Тезисы докладов второй международной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы» к 85-летию со дня рождения В. А. Лихачева. Санкт-Петербург, 20-23 сентября 2016 г. – СПб. : Изд-во ВВМ, 2016. – С. 28–28.

14. Surface cratering in TiNi shape memory alloys irradiated with a low-energy, high-current electron beam Part 2 of 2: Mechanism of cratering / L. Meisner [et al.] // International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects: Abstracts. Tomsk, 5–7 October. – Tomsk: TPU Publishing House, 2016. – P. 229–229.

15. Characterization of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by pulsed electron-beam melting of film/substrate system / L. L. Meisner [et al.] // 2nd International conference on applied surface science. Dalian (China), 12–15 June 2017. – 2017.

16. Кристаллическая и аморфная структуры в поверхностном сплаве Ti-Ta субмикронной толщины, полученном методами аддитивных технологий / В. О. Сёмин [и др.] // Тезисы докладов седьмой международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Москва, 2–5 октября 2017 г. – М., 2017. – С. 183–183.

17. Сёмин В. О. Электронно-дифракционный анализ структуры ближнего порядка в аморфных поверхностных Ti-Ta-Ni сплавах, сформированных на TiNi подложках с помощью аддитивного импульсного тонкопленочного электронно-пучкового синтеза // Материалы 24 Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. Томск, 31 марта –7 апреля, 2018 г. – Томск, 2018. – С. 101–102.

18. Сёмин В. О. Исследования структуры ближнего порядка в аморфных поверхностных сплавах Ti-Ta, сформированных на подложке TiNi, методом электронной дифракции // Сборник материалов XVI Российской научной студенческой конференции «Физика твердого тела». Томск, 17–20 апреля 2018 г. – Томск : Изд-во НТЛ, 2018. – С. 121–123.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены на профильных научных конференциях и симпозиумах:

– XI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, г. Томск, 2014);

– второй Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием «Перспективные материалы в технике и строительстве» (Россия, г. Томск, 2015);

– третьей Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы» (Россия, г. Томск, 2015);

– VI Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии» (Россия, г. Томск, 2016);

– XIV, XV и XVI Российских научных студенческих конференциях «Физика твердого тела» (Россия, г. Томск, 2014, 2016, 2018);

– International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Russia, Tomsk, 2016);

– второй Международной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы» к 85-летию со дня рождения В. А. Лихачева (Россия, Санкт-Петербург, 2016);

– 2<sup>nd</sup> International Conference on Applied Surface Science (China, Dalian, 2017);

– седьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Россия, Москва, 2017);

– 24 Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Россия, г. Томск, 2018).


### **Научная специальность диссертации**

Анализ диссертационной работы Семина В.О. «Структура и свойства поверхностных сплавов, сформированных путем импульсного электронно-пучкового плавления систем “Ti-Ta пленка/подложка TiNi”» показал, что по своим цели, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне она соответствует формуле паспорта специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния, п.п. 1, 2, 4 и 6 и полностью отвечает п.п. II.9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ.

Заключение обсуждено и принято на заседании экспертного научного семинара ИФПМ СО РАН по специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния. Присутствовало на заседании 30 человек, в том числе 11 докторов и 12 кандидатов наук. Результаты голосования: «за» – 30 человек, «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 69 от 13.06.2018.


### **Председатель семинара:**

Заведующий лабораторией физики прочности,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

 Зуев Лев Борисович

### **Секретарь семинара:**

Ведущий научный сотрудник лаборатории физики прочности,  
доктор физико-математических наук,  
доцент

 Баранникова Светлана Александровна