

## ВІДГУК

офіційного опонента доктора фіз. – мат. наук **Главацької Надії Іванівни** на дисертаційну роботу **Іванової Ольги Михайлівни «Мартенситне перетворення в нестехіометричному інтерметаліді  $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$  та його вплив на механічну поведінку»**, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Назва дисертаційної роботи Іванової О.М. цілком відбиває тематику досліджень, що викладені в роботі. Робота виконана у відділі фазових перетворень Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича в рамках держбюджетних науково-дослідницьких робіт: “Дослідження закономірностей деформації та руйнування титанових сплавів, схильних до мартенситних перетворень”, № ДР 0111U002405; “Зміцнення сплавів титану інтерметалідами типу  $Ti_3X$  та  $TiX$ , додатково легованими з метою їх пластифікації”, № ДР 0107U002708.

Детальний аналіз дисертації Іванової О.М. «Мартенситне перетворення в нестехіометричному інтерметаліді  $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$  та його вплив на механічну поведінку» та наукових праць Іванової О.М., опублікованих за темою дисертації, дозволяє сформулювати наступні узагальнені висновки щодо відповідності дисертації вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій, а саме актуальність теми, обґрунтованість наукових положень, їх достовірність і наукову новизну, повноту їх викладу в опублікованих працях, а також загальної оцінки роботи.

### **Актуальність теми дисертаційного дослідження**

Інтерметаліди з мартенситним перетворенням завдяки комплексу функціональних властивостей і механічним ефектам, які його супроводжують, використовуються в машинобудівній, аеро-космічній, електротехнічній галузях та медицині. Мультифункціональні властивості, які зумовлені мартенситним перетворенням і властивостями мартенситної структури, зокрема ефект пам'яті форми, супереластичність, псевдопружність, висока демпфуюча здатність, обумовлюють можливості широкого застосування матеріалів з мартенситним перетворенням і інтенсивне дослідження таких інтерметалідів в провідних наукових установах світу. Одним з найактуальніших напрямків досліджень в даний час, зокрема в ортопедії і ортодонтії, є пошук нових матеріалів з мартенситним перетворенням, які мали б необхідну біосумісність та механічні властивості при кімнатній температурі подібні до механічного відклику кісток на заміну відомого  $NiTi$ , який є алергеном завдяки вмісту нікелю. У попередніх дослідженнях було встановлено, що матеріали системи  $Ti-Sn$  мають високу біосумісність, а в роботах і низький модуль пружності (7 ГПа), близький до модуля пружності кісток при кімнатній температурі. Тому тема дисертаційної роботи і отримані в ній результати дослідження мартенситного перетворення і механічної поведінки інтерметалідів на базі  $Ti_3Sn$  є безперечно актуальними, як з теоретичної наукової точки зору, так і з практичної точки зору можливого використання отриманих матеріалів.



## Наукова новизна дисертаційної роботи.

Дисертанткою отримані наступні нові наукові результати:

1. Визначено кристалічну структуру (групу симетрії і елементарну комірку) орторомбічної фази мартенситної фази інтерметаліду  $Ti_{75,5} Sn_{24,5}$ . Визначено орієнтаційні співвідношення та деформацію Бейна під час аустеніт-мартенситного перетворення.
2. Вперше спостережено мартенситне перетворення із гексагональної в орторомбічну фазу, що відкриває можливість пошуку та створення нового класу матеріалів із структурою D019 з покращеними механічними властивостями при кімнатній температурі.
3. Вперше виявлено псевдоеластичну поведінку нестехіометричного інтерметаліду  $Ti_{75,5} Sn_{24,5}$  при циклічному навантаженні-розвантаженні та визначено величину відновлюваної деформації для матеріалу з дрібним регулярним зерном. Встановлено, що псевдоеластична поведінка цього матеріалу нижче температури мартенситного перетворення зумовлена переорієнтацією двійників мартенситу під дією напружень.
4. Визначено закономірності процесу руйнування цього матеріалу.
5. Визначено вплив легуючих елементів цирконію та алюмінію на температуру мартенситного перетворення, величину температурного гістерезису, модуль пружності та демпфуючу здатність інтерметаліду базового складу  $Ti_{75,5} Sn_{24,5}$ .

Результати проведеного дослідження мають теоретичне значення і розширюють фундаментальні знання з фізики металів і твердого тіла в галузі мартенситних перетворень та створення нових функціональних матеріалів.

## Практичне значення отриманих результатів

1. Визначений для інтерметаліду  $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$  низький модуль пружності (близько 10 ГПа) при кімнатній температурі в поєднанні з його гарною біосумісністю, вказує на можливість застосування цього матеріалу в біомедичній галузі в якості матеріалу для ортопедичних протезів.
2. Виявлена висока демпфуюча здатність дослідженого інтерметаліду при низьких частотах, яка порівняна з властивостями високодемпфуючих сплавів (Cu-Al та Ti-Ni), обумовлює можливість застосування матеріалів на основі  $Ti_3Sn$  для високодемпфуючих систем.
3. Встановлений в роботі вплив розміру зерна та легуючих елементів Zr та Al на модуль пружності, міцність, деформацію до руйнування та демпфуючу здатність вказує на можливість регулювання механічних, фізичних та відповідних службових характеристик інтерметалідів на базі  $Ti_3Sn$  метою створення матеріалів з оптимальним комплексом властивостей.

## Достовірність результатів, обґрунтованість наукових положень і висновків.

Наведені в дисертаційній роботі експериментальні дослідження виконані коректно на сучасному обладнанні. Для досліджень кристалічної структури, структурної морфології на різних структурних рівнях і дослідження поверхні використовувались сучасні



дифракційні методи і обладнання, а саме: рентгенівський дифрактометр ДРОН-УМ1 в тому числі з використанням приставки УВД-2000 для високотемпературних *in situ* досліджень структури в атмосфері гелію; електронний мікроскопі JEM 100 CX. Електроннограмми аналізували за допомогою програмного пакету Electron Diffraction 3; металографічний мікроскопі Olympus BX60M, оптичний мікроскоп ЛОМО МЕТАМ Р-1, прилад Superprobe 733, JEOL для скануюючої електронної мікроскопії (СЕМ) при дослідженні закономірностей руйнування.

Визначення механічних властивостей і проводилось із застосуванням обладнання CERAMTEST та Shimadzu AG-X (50kN), тензорезисторів Kyowa, Micromet 5104 з Buehler, ДМА 242 аналізатора (Netzsch GmbH).

Використання застосованих методів і обладнання обґрунтовано дисертанткою і є оптимальним для вирішення поставлених в роботі завдань.

Обробка результатів експерименту проведена з використанням сучасного комп'ютерного програмного забезпечення, що робить їх надійними і такими, що не викликають сумнівів.

Достовірність результатів і зроблених на їх основі висновків забезпечена застосуванням сучасних методів досліджень та обладнання; використанням пакетів сучасних прикладних комп'ютерних програм для моделювання і обробки експериментальних результатів; використанням сучасних наукових уявлень з кристалографії, фізики металів, зокрема мартенситних перетворень, руйнування, зв'язку структури і властивостей. Висновки, що базуються на результатах експериментів, достатньо обґрунтовані, добре узгоджуються із загально прийнятими концепціями і уявленнями фізики металів і фізики твердого тіла.

### **Структура дисертаційної роботи.**

Дисертація, об'ємом 142 сторінок, складається із вступу, п'яти основних розділів, висновків та списку 127 використаних літературних джерел включно із публікаціями авторки, налічує 54 рисунка, 12 таблиць.

У вступі стисло наведено основні відомості про властивості інтерметаліду  $Ti_3Sn$  та про перебіг в ньому фазового перетворення, обґрунтовано актуальність теми, визначено мету і задачі дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів та зазначено особистий внесок авторки в представлених дослідженнях.

У першому розділі дисертації наведено огляд основних наукових праць, які стосуються теми дисертації. Стисло описана феноменологічна кристалографічна модель мартенситного перетворення та ефекти пам'яті форми і супереластичності, які пов'язані з мартенситним перетворенням. Проаналізовано літературні джерела, присвячені дослідженню кристалічної структури, фазового перетворення та властивостей інтерметаліду  $Ti_3Sn$ .

В другому розділі описані методики виготовлення та дослідження зразків. Обґрунтовано вибір нестехіометричної композиції  $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$  як основного матеріалу для досліджень. Надано стислий опис і принципові схеми основного експериментального обладнання для



дослідження фазового складу, кристалічної структури, структурної морфології на різних структурних рівнях і поверхні руйнування, а саме - рентгенівського дифрактометру з використанням приставки УВД-2000 при високотемпературних дослідженнях, електронного мікроскопу, з програмним пакетом Electron Diffraction 3.8, оптичних мікроскопів Olympus BX60M і ЛОМО МЕТАМ Р, скануючого електронного мікроскопу Superprobe 733, JEOL. Надано характеристики, опис обладнання і умови проведення експериментів з механічних випробувань на стиснення, вимірювання мікротвердості, визначення температурної залежності модуля пружності та демпфуючої здатності досліджуваних матеріалів.

В Третьому розділі визначено кристалічну структуру мартенситної фази інтерметаліду  $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$  і встановлено кристалографічні аспекти, орієнтаційні співвідношення прямого і зворотнього мартенситних перетворень, відповідну деформацію і зміну об'єму кристалічної ґратки при зазначених перетвореннях. Визначено характер і параметри двійникування в мартенситі. За з'ясованими характеристиками досліджуваній інтерметалід порівняно з відомими із літератури інтерметалідами і сплавами з мартенситним перетворенням.

У четвертому розділі для двох типів зразків  $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$  з двома типами розмірів зерен - 150-300 мкм, та 20-30 мкм спостережено псевдопружну поведінку при кімнатній температурі, нижче температури мартенситного перетворення. Визначено механічні характеристики дрібнозернистого та крупнозернистого матеріалу. Досліджено процес розповсюдження тріщин в крупнозернистому матеріалі методом оптичної мікроскопії. Запропоновано механізм зародження і розвитку тріщини в мартенситному полікристалі.

В п'ятому розділі методом динамічного механічного аналізу досліджено крупнозернистий та дрібнозернистий інтерметалід  $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$ . Показано, що крупнозернистий зразок в мартенситному стані демонструє надзвичайно низький модуль пружності  $E=4$  ГПа та високу демпфуючу здатність. Вивчено також вплив додавання 1ат.% та 3ат.% цирконію і алюмінію на модуль пружності, демпфуючу здатність та температури мартенситного перетворення крупнозернистого інтерметаліду  $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$ . Встановлено, що легування Zr та Al, як і подрібнення зерна, призводять до суттєвого збільшення модуля пружності, зниження демпфуючої здатності та зниження температури перетворення.

Кожен експериментальний розділ підсумовується висновками.

### Загальні висновки

Загальні висновки включають 9 положень, відповідають змісту дисертації, є обґрунтованими, конкретно і стисло висвітлюють основні наукові результати. Висновки 1- 4 стосуються визначення кристалічної структури мартенситної фази в  $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$ , кристалографічних аспектів мартенситного перетворення і двійникування в мартенситі. У висновку 5 надано характеристики псевдопружної деформації, яку автори спостерігали вперше в інтерметалідах  $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$  з різним розміром зерен. Висновки 6 та 8 стосуються впливу легування Zr та Al на температури мартенситного перетворення, демпфуючу здатність і модуль пружності. В висновку 7 йдеться про вплив розміру зерен



та демпфуючу здатність інтерметаліду  $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ . Висновок 9 стосується виявленого механізму руйнування в дослідженому мартенситі.

Слід зазначити, що безперечну цінність для галузі фізики із створення нових функціональних матеріалів, мають результати і висновки, що стосуються спостереження складної двійникової структури мартенситу із нанодвійниковою структурою і наднизький модуль пружності саме в такій структурі, а також з'ясування механізму руйнування інтерметалідів в мартенситному стані.

За структурою і об'ємом дисертація цілком відповідає вимогам щодо кандидатських дисертацій.

**Відповідність між змістом дисертації, автореферату та публікацій.** Основні результати і положення дисертації викладені у 8 статтях у фахових наукових виданнях з них: 2 статті в закордонному науковому фаховому журналі високого рейтингу, 5 статей у фахових виданнях за переліком ВАК України, 2 статті в міжвідомчому збірнику, та у 8 тезах наукових конференцій, з них 5 міжнародних.

Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Зміст автореферату достатньо повно відображає основні положення дисертації.

З детального аналізу дисертації можна зазначити, що дисертація є закінченою науковою роботою, в якій отримані нові важливі наукові результати, що мають теоретичну та практичну цінність.

#### **Зауваження щодо дисертаційної роботи:**

1. В двох місцях тексту автореферату дещо в різній формі сформульовано мету роботи. На стор.2 автореферату визначено мету роботи як «**вивчення** кристалографічних перебудов, пов'язаних з мартенситним перетворенням в нестехіометричному інтерметаліді  $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ , який має кристалічну ґратку подібну до  $Ti_3Sn$ , механічних властивостей та механізмів руйнування нестехіометричного інтерметаліду  $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ , обумовлених мартенситним перетворенням», а на стор 5. Автореферату зазначено : «У першому розділі .....За результатами літературного огляду визначається мета роботи: визначення кристалографічних перебудов, пов'язаних з перетворенням в нестехіометричному інтерметаліді  $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ , механічних властивостей та механізмів руйнування цього матеріалу». Формулювання мети роботи в тексті дисертації на стор.8 співпадає із представленим в Авторефераті на стор.2. Крім того, в тексті дисертації в першому розділі за результатами літературного огляду не наведено формулювання мети роботи, про що зазначено в авторефераті.

2. На стор. 42 Дисертації в назві розділу 1.7.2. «**Кристалічна гексагональної фази  $Ti_3Sn$** » напевне пропущено слово «структура».



3. На рис.3.1. стор. 65 наведено експериментальні і розраховані дифрактограми. За результатами порівняння експериментальних і розрахованих дифрактограм слід було проставити відповідні індекси на експериментальних рентгенограмах. Відсутність індексації на експериментальних кривих, особливо для мартенситної фази, не сприяє аргументації авторки. Читачеві приходить самотужки перевіряти відповідність експериментальних піків розрахованим. Пояснення дисертантки щодо відсутності певних рефлексів на експериментальних кривих на рис. 3.1 із посиланням на рис. 3.3, приведені через п'ять сторінок на стор.70 і також без наведеної індексації на експериментальних рентгенограмах, також ускладнює сприйняття інформації з рентгенівських досліджень.

Крім того для більшої переконливості і зручності сприйняття інформації, слід було відповідні експериментальні дифрактограми на рис. 3.1. і рис.3.3.представити із більшим масштабом по шкалі інтенсивності.

4. Є протиріччя в тексті щодо тлумачення тих самих результатів, а саме на Стор.66. авторка стверджує що перетворення з орторомбічної фази в гексагональну відбувається з пониженням симетрії : «перебіг **зворотного** фазового перетворення з **пониженням симетрії** при нагріві з 293К до 473К. Рентгенограма при кімнатній температурі була індексована (Рис.3.1а, в) в орторомбічну», а на Стор.81 у Висновку 1.до розділу зазначено: «Поява додаткових рефлексів на рентгенограмі свідчить про зниження симетрії, яке пов'язане з перебігом прямого перетворення з гексагональної в орторомбічну фазу. Вочевидь на стор.66 авторка помилилась.
5. При порівняльному аналізі мартенситної структури в крупнозернистих і дрібнозернистих зразках (Стор. 87, Розділ 4.2.2) щодо температур мартенситного перетворення авторка адресує до Розділу 5.2, на Стор.115. Це ускладнює сприйняття тексту. Читач мусить самотужки шукати температури перетворень в тексті розділу 5.2. Слід було навести температури мартенситного перетворення на Стор.87, щоб усунути сумніви, що при температурі спостереження структури зразків з різним розміром зерна і різною технологією приготування знаходяться в однаковому структурному стані і мартенситне перетворення є завершеним в обох зразках.
6. В Розділі 4. слід було навести результати дифракційного дослідження дрібнозернистих зразків для переконання, що загартовані дрібнозернисті зразки після високотемпературного відпалу і гартування знаходяться в тому ж структурно-фазовому стані, як і литі крупнозернисті зразки, що потрібно для коректного аналізу впливу розміру зерен на механічну поведінку.
7. На стор.115 зазначено, що «крупнозернистий Ti75.5Sn24.5 зазнає мартенситного перетворення при **12 К**», що вочевидь є помилкою.
8. Із аналізу рисунків Рис.3. 4 (ТЕМ, електронна мікроскопія) та Рис.4.11 (оптична мікроскопія) можна зробити висновок, що орторомбічна фаза має складну ієрархічну структуру двійників різного масштабу від 10 нм (стор. 85) до  $\mu$ , які спостерігаються



на різних структурних рівнях. В розділі 4 оптичними методами показана роль двійників мікроструктурного рівня в деформації зразків. Посилання в обговоренні їх участі в деформації на кристалографічні співвідношення двійників, які отримані з аналізу ТЕМ результатів не здається безперечно переконливим, в роботі відсутній кристалографічний аналіз двійників різного структурного рівня.

9. В Розділі 5.3. на стор.119 авторка пов'язує високе демпфування в зразках з крупним зерном з дуже тонкою двійниковою мікроструктурою (двійники товщиною 10 нм, Розділ 3.2), що цілком узгоджується з відомими з літератури результатами. Дрібнозернистий  $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$  показав набагато нижчу демпфуючу здатність. Обговорення впливу розміру зерна на демпфуючі властивості було б більш переконливим, як би було проведено електронно-мікроскопічне дослідження тонкої структури загартованих зразків з дрібним зерном і наведен аналіз їх структурно-фазового стану.
10. В загальному Висновку<sup>1</sup> в Дисертації і Авторефераті авторка переплутала визначення прямого і зворотнього мартенситного перетворення.

Зроблені зауваження не знижують загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Загальна оцінка дисертаційної роботи.

Дисертація Іванової О.М. є цілісною, завершеною науково-дослідною роботою, а отримані в ній нові і важливі результати розширюють фізичні уявлення фізики створення функціональних матеріалів і мають практичний інтерес.

Оформлення дисертації і автореферату в цілому, з урахуванням зазначених вище зауважень, відповідає діючим нормативним документам.

Представлена дисертаційна робота відповідає вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій, а її авторка, Іванова Ольга Михайлівна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,

Провідний науковий співробітник

Інституту Металофізики ім. Г. В. Курдюмова

НАН України

Доктор фіз. - мат. наук

Н.І. Главацька

Підпис пров. наук. співробітника Главацької Н.І.

засвідчую,

вчений секретар

Інституту Металофізики ім. Г. В. Курдюмова

НАН України

Канд. фіз.-мат. наук



Є.В. Кочелаб