

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ШУЙЦЕВА Александра Владимировича на тему «Структура и функциональные свойства интерметаллида TiNi, полученного спеканием гидридно-кальциевых порошков», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 — Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Сплавы на основе никелида титана (TiNi), обладающие наиболее высокими прочностными, а также уникальными по величине функциональными свойствами, относятся к важному классу функциональных материалов – сплавам с памятью формы (СПФ). Дальнейшее повышение технологических свойств указанных материалов и преодоление проблемы невоспроизводимости свойств из-за развития ликвационной неоднородности при традиционных литейных технологиях является важной научно-технической задачей. Поэтому постановка данного исследования, направленного на развитие альтернативной технологии получения никелида титана методами порошковой металлургии, изучение условий структурообразования и формирования свойств спечённых сплавов, а также проявления в них мартенситных превращений при внешних воздействиях - нагреве и давлении, является весьма актуальной. Актуальность работы также подтверждена грантами РФФИ 12-03-00273-а и 13-03-97503 р_центр_а.

Цель работы заключается в установлении закономерностей мартенситных превращений в интерметаллиде TiNi, полученном спеканием гидридно-кальциевых порошков и условий обеспечения заданного фазового состава, структуры и функциональных свойств. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложения, и включает библиографический список из 145 источников.

В обстоятельном литературном обзоре (глава 1) автор подробно останавливается на анализе современных представлений о фазовых превращениях в системе Ti-Ni вблизи эквиатомного состава, влиянии примесей и термической обработки на фазовый состав сплавов на основе интерметаллида TiNi. Рассмотрены изменения структуры и свойств при термоциклировании через интервал мартенситного превращения и методы их изучения методами механической спектроскопии, в частности температурные зависимости внутреннего трения (ТЗВТ). Также обсуждены проблемы получения TiNi разными методами. Отмечено, что температуры мартенситных превращений в TiNi крайне чувствительны к составу сплава. Наличие химических неоднородностей вызывает изменение фазового состава вследствие выделения вторичных фаз и смещения положения точек мартенситных превращений. Показано, что традиционные технологии производства никелида титана, связанные с литьем, не могут обеспечить постоянство химического и фазового состава по всему объему и воспроизводимость состава от партии к партии при производстве заготовок и изделий в промышленных масштабах. Обосновано использование методов порошковой металлургии. Сделан вывод о том, что в литературе отсутствуют сведения о структуре и свойствах компактного TiNi, полученного гидридно-кальциевым методом. На основании анализа состояния вопроса поставлена основная цель работы и сформулированы задачи исследования.

Для достижения цели и решения поставленных задач А.В. Шуйцев использовал комплекс современных методик, описанных в главе 2, включая оптическую и растровую электронную микроскопию с локальным химическим анализом, гранулометрический, газовый и

рентгеноструктурный анализ, а также измерения механических и функциональных свойств, характеризующих эффект памяти формы (ЭПФ). Применение методов механической спектроскопии, включая ТЗВТ, позволило подробно изучить мартенситные превращения (МП). Использование указанных взаимодополняющих методов современного материаловедения обеспечило достаточную достоверность и воспроизводимость экспериментальных результатов. Методическая часть работы выполнена на современном научном уровне, а полученные данные и основные выводы не вызывают сомнений, за исключением тех, что указаны в замечаниях.

В главах 3-5 описаны экспериментальные результаты, отличающиеся новизной, которые получены в ходе глубоких физико-химических и материаловедческих исследований. Среди них (1) получение порошкового сплава TiNi, который на всех технологических этапах от исходного гидридно-кальциевого порошка до деформированного прутка имеет практически однофазную структуру. Это подтверждает (2) существование при комнатной температуре ограниченной области гомогенности при концентрации Ni - 55,3- 55,9 % масс. Установлено (3) влияние азота (>0,1 масс.%) на развитие фазовой неоднородности при компактировании гидридно-кальциевых порошков. Образование Ti₂N стимулирует появление зон локального обеднения титаном и формирование конгломератов фаз Ti₂Ni, Ti₂N и Ti₃Ni₄. Исследование влияния нагрева и деформации с использованием внутреннего трения (ВТ) и разработка методики занимают большой объем в работе и представляются наиболее интересными. Предложена (4) методика анализа кинетических зависимостей количества превращенной фазы в интервале температур МП на основе измерений экспериментальных ТЗВТ с учетом экстремального снижения резонансной частоты. Показано, что кинетика МП B2↔B19' в литом и B2↔R↔B19' в порошковом сплаве TiNi является атермической и не зависит от амплитуды деформации в интервале $\gamma = 5 \cdot 10^{-5} \dots 2 \cdot 10^{-4}$. Установлено, что (5) возрастающая амплитудная зависимость общего ВТ в интервале температур термоупругого МП в TiNi обусловлена ростом рассеяния энергии в мартенсите и увеличением вклада фазовой компоненты Q_{PT}^{-1} ВТ.

Результаты исследований автора приняты к использованию в ОАО «Полема», г. Тула, что и определяет практическую значимость диссертационной работы, а именно: получение опытно-промышленных партий практически беспористых (<2 %) компактов интерметаллида TiNi с предельно низким содержанием азота, водорода, кислорода, углерода и высоким уровнем механических свойств (временное сопротивление разрушению $\sigma_b \approx 850-950$ МПа и пластичности до $\delta = 16$ %), что подтверждено прилагаемым актом.

Судя по числу публикаций и весомости изданий, в которых они опубликованы (три публикации в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и три в международных журналах), обсуждение результатов на 10 национальных и международных научных конференциях, работа А.В. Шуйцева достаточно хорошо апробирована. Кроме того, результаты использованы при подготовке отчетов по двум инициативным проектам Российского Фонда Фундаментальных Исследований 12-03-00273-а и 13-03-97503 р_центр_a.

Однако работа не лишена отдельных недостатков, в связи с чем, следует сделать некоторые замечания и пожелания:

1. В тексте диссертации встречается неудачное использование терминов, ключевых для специальности 05.16.01. Так проволочные образцы Ti₅₀Ni₅₀ диаметром 1,3 мм на с. 40 диссертации и с. 7 автореферата предложено далее по тексту называть «литым» сплавом ТН-1, что принципиально неверно и вводит в заблуждения читателя. Проволоку получают путём сложной термомеханической обработки (ТМО), состоящей из прокатки и волочения с промежуточными отжигами. Основные

функциональные свойства выплавленный слиток приобретает именно в ходе ТМО. Именно поэтому, как справедливо автор указывает на с. 109, «все нормативные документы регламентируют свойства сплава после воздействия термомеханической обработки». Другим неудачным примером является описание результатов ТЗВТ на с. 82, 90 и 114 как «снижение упругих констант». Константа или постоянная (от лат. constans, род. п. constantis – постоянный, неизменный), – такой из объектов в некоторой теории, значение которого в рамках этой теории считается всегда одним и тем же. В данном случае мы наблюдаем снижение модуля сдвига G , который пропорционален величине квадрата частоты свободных затухающих колебаний (резонансной частоты). Этот эффект, известный также как «размягчение (кристаллической) решетки» характерен для сплавов, проявляющих термоупругое мартенситное превращение, в его температурном интервале.

2. К сожалению, в разделе 2.2 «Методы исследования» при описании измерений характеристик эффекта памяти формы нет информации о том, влияет ли форма сечения (круглая для проволочных образцов и квадратная для спечённых) на погрешность измерений, и не указан тип использованной термопары. Результаты определения характеристик ЭЗФ на с. 104 – 107 для Ti-Ni кажутся заниженными, возможно из-за неоптимального режима ТМО проволочных образцов, либо из-за методических проблем. Иначе трудно объяснить «более выраженный эффект сверхупругости в порошковом сплаве» (с. 107). Также отсутствует описание методов определения насыпной плотности и плотности после утряски, данные о которых включены в Таблицу 3.10.

3. Нельзя не отметить некоторую небрежность оформления диссертации и использования терминов. Например, на с. 63, автор сообщает, что локальный состав включений и областей (рисунок 3.7б) был установлен методом сканирующей электронной микроскопии. Следует заметить, что применен nereкомендуемый в ГОСТ Р 8.636-2007 термин для метода Растровой Электронной Микроскопии (РЭМ). Локальный (элементный) состав не может быть определен методом РЭМ, а только с использованием приставки рентгеноспектрального микроанализа в составе микроскопа. На с. 70 диссертации указано, что «Плотность компакта, определенная гидростатическим взвешиванием, составляет 98 %», но не указано от какой величины. На с. 44 автор неверно указывает название кафедры Физического Материаловедения НИТУ «МИСИС».

4. В ряде случаев автор не приводит экспериментальные данные, лишь сообщает свои выводы, что снижает научную ценность работы и не дает возможность провести экспертизу результатов. Так на рис. 3.9 из-за неудачного масштаба шкалы интенсивности невозможно проверить идентификацию дифракционных рефлексов. На с. 73 диссертации автор утверждает, «что в случае использования горячего изостатического прессования обязательным условием, обеспечивающим соблюдение необходимых размеров и формы изделий, считается плотность утряски не менее 3 г/см^3 », но не обосновывает эту информации и не приводит её источник.

5. Вывод 10, по сути, повторяет вывод 2, с которым он должен быть объединен.

Однако, указанные замечания лишь незначительно влияют на общую оценку диссертации ШУЙЦЕВА А. В., которая в целом, несомненно, заслуживает положительной оценки. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации, которая хорошо структурирована, главы логически связаны, выводы соответствуют названию и цели работы, результаты проиллюстрированы четкими изображениями и графиками.

В целом исследование полностью соответствует специальности 05.16.01, так как в нем изучены связи между химическим составом, кристаллической структурой, структурным состоянием и функциональными свойствами интерметаллида TiNi, полученного из гидридно-кальцевых порошков, создан новый металлический материал с заданным уровнем физических, механических, химических,

технологических и эксплуатационных свойств. В работе проведены теоретические и экспериментальные исследования фазовых, структурных, и в том числе термоупругих превращений в никелиде титана, происходящих при воздействии температуры и давления. Усовершенствована методика измерений ВТ и анализа формирования неупругих эффектов в области температур мартенситного превращения.

Таким образом, работа является законченным исследованием, по своему научному и практическому содержанию отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 — Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов, а ее автор ШУЙЦЕВ Александр Владимирович заслуживает присуждения ему искомой ученой степени.

Доцент кафедры «Порошковая металлургия и функциональные покрытия» НИТУ «МИСиС»,
канд. техн. наук

 М.И. Петржик
04.04.2016

