

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук о присуждении Володько Сергею Сергеевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ ПОРОШКОВЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ $TiNi$ И $(Ti,Hf)Ni$ НА ОСНОВЕ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО СИНТЕЗА», в виде рукописи, по специальности 2.6.5 - «Порошковая металлургия и композиционные материалы» принята к защите 14 сентября 2022 года, протокол № 122, диссертационным советом 24.1.078.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49, приказ Минобрнауки РФ № 714/нк от 02.11.2012г.

Володько Сергей Сергеевич родился в 1994 году. В 2016 году окончил ФГБОУ ВО ТулГУ. В 2018 году окончил магистратуру ТулГУ по направлению «Материаловедение и технологии материалов». В 2022 году окончил аспирантуру Тульского государственного университета по направлению 22.06.01 Технологии материалов. За время обучения в аспирантуре на кафедре "Физика металлов и материаловедение" Володько С.С. выполнил диссертацию на тему «Разработка технологии получения компактных заготовок из порошковых интерметаллидов $TiNi$ и $(Ti,Hf)Ni$ на основе гидридно-кальциевого синтеза» под руководством директора ООО «Метсинтез», доктора технических наук Касимцева Анатолия Владимировича. С 2017 года по настоящее время Володько С.С. работает инженером технологического бюро в ООО «Метсинтез».

Научный руководитель:

Касимцев Анатолий Владимирович, доктор технических наук, директор ООО «Метсинтез».

Официальные оппоненты:

Левинский Юрий Валентинович, доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН РАН), г. Черноголовка;

Дубинский Сергей Михайлович, кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры «Обработка металлов давлением», Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), г. Москва,

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им И.П. Бардина», (ФГУП ЦНИИчермет), в своем положительном заключении, подписанным директором Научно-производственного центра порошковой металлургии О.А. Скачковым, заместителем директора Научно-производственного центра порошковой металлургии, к.т.н. А.А. Дроздовым и утвержденном генеральным директором ФГУП ЦНИИчермет В.В. Семёновым, указала, что диссертационная работа по актуальности темы, научной новизне, практической значимости, объему выполненных исследований, полноте освещенности результатов в технической литературе отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положение о присуждении ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 8 статей в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, 7 статей в журналах, индексируемых в Scopus (6 – переводные версии статей ВАК) и 1 патент. Общий объем работ по теме диссертации составляет 9,67 печатных листов (авторский вклад 62 %).

Содержание диссертации достаточно полно отражено в опубликованных работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации и личный вклад автора:

1. Касимцев А.В., Маркова Г.В., Шуйцев А.В., Свиридова Т.А., Володько С.С. Изменение структуры и свойств порошкового гидридно-кальциевого никелида титана при ротационной ковке // Технология лёгких сплавов. 2016. № 3. С. 44-52.
2. Маркова Г.В., Касимцев А.В., Володько С.С., Бубненко Б.Б. Влияние поперечно-винтовой прокатки на структуру и свойства порошкового сплава TiNi. Часть 1 // Цветные металлы. 2018. № 11. С. 75-82.
3. Маркова Г.В., Касимцев А.В., Володько С.С., Алимов И.А. Влияние поперечно-винтовой прокатки на структуру и свойства порошкового сплава TiNi. Часть 2 // Цветные металлы. 2018. № 12. С. 75-81.
4. Касимцев А.В., Володько С.С., Юдин С.Н., Свиридова Т.А., Чеверикин В.В. Гидридно-кальциевый синтез порошков сплавов на основе системы Ti-Ni-Hf // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 5. С. 486-495.
5. Маркова Г.В., Касимцев А.В., Володько С.С., Юдин С.Н., Алимов И.А., Гончаров С.С., Свиридова Т.А. Влияние экструзии порошкового сплава TiNi на его структуру и свойства // Технология лёгких сплавов. 2019. № 3. С. 34-42.
6. Володько С.С., Юдин С.Н., Чеверикин В.В., Касимцев А.В., Маркова Г.В., Свиридова Т.А., Карпов Б.В., Гончаров С.С., Алимов И.А. Структура и свойства порошкового сплава Ti₂₈Ni₅₀Hf₂₂ // Перспективные материалы. 2020. № 1. С. 33-42.
7. Касимцев А.В., Маркова Г.В., Володько С.С., Юдин С.Н., Карпов Б.В., Алимов И.А. Порошковый никелид титана: технология и свойства // Металлы. 2020. № 6. С. 31-40.
8. Володько С.С., Коротницкий А.В., Маркова Г.В., Касимцев А.В. Деформационное поведение порошкового сплава Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf₂₀ в условиях высокотемпературного одноосного сжатия // Цветные металлы. 2021. № 9. С. 80-89
9. Shuitcev A., Markova G., Kasimtcev A., Volod'ko S. The influence of deformation on the structure and properties of TiNi sintered powder // Materials Today: Proceedings. 2017. Vol. 4. P. 4685-4689.

10. Способ получения заготовок сплавов TiHfNi: пат. 2705487 Рос. Федерация: В22F 3/16 (2006.01), В22F 9/18 (2006.01), С22С 14/00 (2006.01), С22С 19/03 (2006.01) / Касимцев А.В., Юдин С.Н., Володько С.С., Алимов И.А.; заявитель и патентообладатель ООО «Метсинтез»; заявл.28.05.2019; опубл. 07.11.2019, Бюл. № 31. – 11 с.

Личный вклад автора в перечисленных публикациях состоял в проведении экспериментов, анализе, обработке данных и интерпретации полученных результатов.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

Зав. каф. материаловедения и основ конструирования, к.т.н. Лисовской О.Б. и проф. каф. материаловедения и основы конструирования д.т.н. Скворцовой А.И. ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»; проф. каф. «Материаловедение и технология обработки материалов», д.т.н. Коллерова М.Ю. ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»; д.т.н. Логачёвой А.И. АО «Композит»; зав. каф. «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», д.ф.-м.н. Амосова А.П. ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»; проф. каф. общей математики и информатики, д.ф.-м.н. Ресниной Н.Н. ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»; академика Национальной академии наук Беларуси, заслуженного деятеля науки Беларуси, д.т.н. Витязя П.А.; генерального директор ООО НПО «Титан», доцента, к.т.н. Полькина В.И.; главного научного сотрудника Института машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН), профессор, д.т.н. Столярова В.В.; заместителя генерального директора НИЦ «Курчатовский институт»-ЦНИИ КМ «Прометей», д.т.н. Леонова В.П.; директора Научно-исследовательского физико-технического института ННГУ, заведующего физического материаловедения ННГУ, д.ф.-м.н. Чувильдеева В.Н. и научного сотрудника Научно-исследовательского физико-технического института (НИФТИ ННГУ), заведующего лабораторией технологии керамик НИФТИ ННГУ, к.ф.-м.н. Болдина М.С., «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Все отзывы положительные. В отзывах содержатся критические замечания, например:

- В таблице 4 для режима спекания 1 показано, что температура A_k ниже M_n , а температура M_k выше A_n , что противоречит теории мартенситных превращений, даже с учетом химической неоднородности материала. Если автор уверен в своих результатах, то отрицательному гистерезису мартенситного превращения необходимо дать объяснение.

- В тексте присутствуют неудачные формулировки, затрудняющие понимание результатов работы. Например, на стр. 10 написано: «При достижении температуры 1200 °С формируется практически 100 % мас. фазы $(TiHf)Ni$ с моноклинной решеткой $B19'$...». При температуре 1200 °С мартенсита быть не должно. Он образуется после охлаждения до комнатной температуры.

- В автореферате на диссертационную работу указано, что при синтезе гидридно-кальциевым методом порошка $(Ti,Hf)Ni$ в нем присутствует фаза HfC . В дальнейшей работе нигде не указано на его концентрацию, влияние на структуру и свойства.

- В автореферате говорится о том, что наблюдается неоднородность концентрации Ti и Hf в частицах порошка, что связано со смешиванием шихтовых компонентов. Проводилось ли исследование смешивания и характер распределения элементов на гомогенность элементного состава получаемых порошков?

- Автор приводит результаты фазового состава компактных образцов после вакуумного спекания, указывая на наличие фазы HfO_x и их объемная доля составляет не более 1 %. Проводился ли сравнительный анализ на количественное содержание оксидов в материале, полученных по разработанной автором технологии со сплавами, полученные по традиционной технологии?

- Автор указывает, что в структуре спеченных заготовок бинарных сплавов $Ti-Ni$ обнаружены включения оксида титана « TiO_x ». По тексту диссертации не понятно, присутствовали ли эти включения в синтезированном порошке или же образовались во время вакуумного спекания, а также какого их влияние на свойства.

- Глава 5. Отсутствует анализ структурных данных (вид и распределение зерен по размеру, разориентация границ зерен и т.д.) в готовом прутке. Которые позволили бы сопоставить их с механическими свойствами.

- В табл. 3 для двухкомпонентного сплава TiNi значения прочностных характеристик и микротвердости являются минимальными при наименьшем размере зерен 4 мкм из всех исследованных режимов деформации. Это противоречит известной размерной зависимости Холла-Петча.

- Из автореферата можно сделать вывод, что не исследована тонкая структура после деформации, практически нет упоминаний о фазе Ti_3Ni_4 и ее роли в формировании столь высокого уровня обратимой деформации, например, при сверхупругости (14 %).

На все критические замечания даны подробные и исчерпывающие ответы (см. стенограмму).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетенцией, наличием публикаций и достижениями в области порошковой металлургии и функциональных материалов, способных определить научную и практическую ценность представленной в диссертационный совет диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- исследован процесс синтеза, консолидации и деформации порошкового сплава на основе интерметаллида (Ti,Hf)Ni;

- впервые установлена возможность получения порошка сплава на основе интерметаллида (Ti,Hf)Ni с гомогенным фазовым составом и компактных заготовок из него по технологии, включающей следующие этапы: гидридно-кальциевый синтез; изостатическое прессование; вакуумное спекание;

- показано, что процесс синтеза (Ti,Hf)Ni в условиях гидридно-кальциевого процесса контролируется гетеродиффузией восстановленных металлов (титана и гафния) в твердой фазе через межчастичные контакты и диффузией никеля из жидкого кальция в твердую фазу через поверхность восстановленных металлов с образованием сначала промежуточных соединений бинарных диаграмм состояния Ti-Ni и Hf-Ni, а затем требуемого соединения (Ti,Hf)Ni;

- исследовано деформационное поведение сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20}$ % ат. в условиях горячей деформации методом одноосного сжатия. Сформированы рекомендации по выбору схем и температур термомеханической обработки. Установлены наиболее благоприятные температурно-скоростные условия деформации, исходя из максимума коэффициента диссипации энергии;

- исследовано влияние различных схем термомеханической обработки на структуру и свойства двух бинарных никель-обогащенных сплавов Ti-Ni. Показано, что термомеханическая обработка порошкового бинарного никелида титана при температуре 900 °С повышает плотность, механические и функциональные свойства относительно спеченного состояния. Все схемы термомеханической обработки, использованные в работе, при температуре деформации 900 °С формируют структуру со средним размером зерна 32-38 мкм, что обеспечивает лучшее сочетание прочностных свойств ($\sigma_{0,2} = 600 - 810$ МПа, $\sigma_B = 1160 - 1390$ МПа) и пластичности ($\delta = 11,3 - 14,5$ %);

- показано, что после вакуумного спекания распределение компонентов в матрице сплавов как на основе бинарного TiNi, так и тройного интерметаллида (Ti,Hf)Ni неоднородное, что приводит к уширению температурных интервалов мартенситного превращения до $\sim 100 - 120$ °С. Повысить однородность можно путем гомогенизационного отжига или использованием таких схем пластической деформации как ротационная ковка и радиально-сдвиговая прокатка. Повышение однородности распределения элементов в матрице приводит к сужению температурных интервалов мартенситного превращения до 40 – 60 °С и обеспечивает относительно узкий интервал формовосстановления при одностороннем эффекте памяти формы.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- показана возможность получения сплавов на основе интерметаллида (Ti,Hf)Ni методом гидридно-кальциевого синтеза, отличающихся гомогенным фазовым составом;

- на основе результатов рентгеноструктурного и электронно-микроскопических исследований установлен механизм взаимодействия

компонентов при гидридно-кальциевом синтезе в системе, где присутствуют малорастворимые компоненты в жидком кальции, такие как Hf и Ti;

- исследовано деформационное поведение интерметаллида (Ti,Hf)Ni и определены температурно-скоростные области деформации, где наименее вероятно образование различных дефектов структуры в процессе локализации деформации;

- исследовано влияние различных схем термомеханической обработки (экструзии, ротационнойковки, радиально-сдвиговой прокатки) на структуру, свойства и характеристики мартенситных превращений бинарного порошкового сплава TiNi;

- показано, что однородность распределения основных компонентов сплава в матрице существенно влияет на характеристики мартенситных превращений и интервал формовосстановления. Неоднородное распределение компонентов приводит к уширению температурных интервалов мартенситного превращения и, соответственно, формовосстановления. В свою очередь, установлен факт гомогенизации при таких схемах термомеханической обработки, как ротационная ковка и радиально-сдвиговая прокатка.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- разработана технология получения компактных заготовок сплавов на основе интерметаллида (Ti,Hf)Ni, количество которого превышает 95 % мас. с закрытой пористостью;

- на основе результатов исследований деформационного поведения сплава на основе интерметаллида (Ti,Hf)Ni предложены возможные схемы и температурно-скоростные условия деформации обеспечивающие хорошую деформируемость материала;

- разработана технология получения компактных полуфабрикатов в виде прутков из порошковых сплавов TiNi с высокими функциональными и механическими свойствами;

Оценка достоверности результатов исследований выявила:

- эксперимента выполнены на сертифицированном оборудовании, с использованием точных измерительных устройств и приборов;

- теория построена на известных литературных данных с применением классических подходов в области получения порошковых материалов, теории прессования и спекания;

- идея базируется на анализе и обобщении научного и практического опыта процесса восстановления рудного сырья гидридом кальция, прессования и спекания порошков в вакууме;

- использовано сравнение данных по качеству порошков (химический состав, механические и функциональные свойства), полученных методом гидридно-кальциевого синтеза, получаемому классическими литьевыми методами;

- установлено качественное совпадение результатов механических испытаний и функциональных характеристик синтезированных сплавов с литыми аналогами;

- для изучения структуры и локального химического анализа порошковых и компактных материалов использовались современные методы и оборудование, например, сканирующая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ.

Личный вклад соискателя состоит в следующем:

- все результаты, полученные в рамках выполнения диссертационной работы и вошедшие в нее, получены лично автором или при его непосредственном участии. Научный результаты обобщены и опубликованы совместно с соавторами, включая научного руководителя.

- соискатель лично разрабатывал план экспериментов, подготавливал образцы и присутствовал при их исследовании (сканирующая электронная микроскопия и дифракционный анализ структур). Участвовал в испытаниях на одноосное сжатие и механических испытаниях на растяжение, впоследствии самостоятельно обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Проводил математическую обработку данных для построения карт деформаций.

- соискатель лично определял и контролировал режимы гидридно-кальциевого синтеза и проводил консолидацию полученных порошковых сплавов. Все микроструктурные металлографические исследования и образцы для них подготовлены и выполнены лично автором диссертации или при его непосредственном участии. Володько С.С. принимал личное участие в написании статей, патента и проектов, на основании которых выполнялись исследования.

Тема диссертации, а также ее проблематика и содержание, соответствуют паспорту специальности 2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы» (области исследований п. 1, п. 2, п. 5 и п. 6).

Диссертация Володько Сергея Сергеевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой, основываясь на установленных закономерностях формирования структуры и свойств при синтезе, консолидации и термомеханической обработке, решена актуальная задача разработки опытного технологического процесса получения заготовок из порошковых интерметаллидов TiNi и (Ti,Hf)Ni.

На заседании 23 ноября 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Володько Сергею Сергеевичу ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 7 докторов наук по специальности 2.6.5 Порошковая металлургия и композиционные материалы, учувствовавших в заседании, из 21 человек(а), входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени - 15, против присуждения ученой степени - нет, недействительных – нет.

Председатель

диссертационного совета 24.1.078.02,
доктор технических наук

В.С. Юсупов

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.1.078.02, к.т.н.

В.А. Андреев

23 ноября 2022 года

Подпись В.С. Юсупова и В.А. Андреева заверяю:

Ученый секретарь ИМЕТ РАН, к.т.н.



О.Н. Фомина