

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



"Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина"

ГНЦ ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П. Бардина"

105005 г. Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2
Тел.: +7 (495) 777-93-01; факс: +7 (495) 777-93-00
e-mail: chermet@chermet.net
www.chermet.net

Генеральный директор
ГНЦ ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П. Бардина"
В.В. Семёнов
«29» сентября 2022г.

« » 20 год №
на № от

ОТЗЫВ
ведущей организации

на диссертационную работу Володько Сергея Сергеевича «Разработка технологии получения компактных заготовок из порошковых интерметаллидов TiNi и (Ti,Hf)Ni на основе гидридно-кальциевого синтеза» представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Володько С.С. посвящена установлению общих закономерностей формирования структуры и свойств при синтезе, консолидации и термомеханической обработке порошковых сплавов на основе интерметаллида TiNi и разработке технологии их получения методом порошковой металлургии. На данный момент, сплавы на основе интерметаллида TiNi являются перспективными сплавами с эффектом памяти формы, так как имеют комплекс высоких механических и функциональных свойств в сочетании с отличной коррозионной стойкостью. Это позволило найти для них множество различных применений в технике и медицине. Основными технологиями получения данных сплавов выступают вакуумно-индукционная и вакуумно-дуговая плавки. В силу особенностей существующего оборудования и процессов кристаллизации расплава при получении никелида титана возникают некоторые трудности, заключающиеся в

ликвации элементов и образовании нежелательных паразитных фаз. В целом, как для прецизионных сплавов, описанные выше особенности технологий литья имеют негативный характер и, в первую очередь, приводят к нестабильности температурных интервалов проявления мартенситной неупругости от партии к партии, а также к ухудшению способности обработки давлением. Актуальным и перспективным решением данной проблемы можно рассматривать как совершенствование технологий литья, так и разработку иных технологий получения, не имеющих описанных выше недостатков, и способные составить конкуренцию существующим.

В работе Володько С.С. был выбран последний подход – разработка технологии получения никелида титана методами порошковой металлургии, используя металлотермическое восстановление смеси оксидов и чистых металлов гидридом кальция. Помимо бинарных сплавов TiNi, диссертационная работа посвящена получению и исследованию свойств трехкомпонентных сплавов Ti-Ni-Hf, как относительно недавно сформировавшееся направление высокотемпературных сплавов с памятью формы, активно изучаемое в научном сообществе и имеющее потенциал для практического применения. Таким образом, в работе поставлена актуальная цель - установление общих закономерностей формирования структуры и свойств порошкового бинарного и легированного гафнием интерметаллида TiNi при гидридно-кальциевом синтезе, консолидации и горячей пластической деформации, и разработка на их базе технологических основ получения компактных полуфабрикатов.

Научная новизна исследования и полученных результатов

Автором впервые получены порошки сплавов Ti-Ni-Hf методом гидридно-кальциевого синтеза и компактные заготовки из них. Изучены их свойства и исследована эволюция структуры при синтезе и консолидации. Получены новые экспериментальные данные, которые показали, что процесс синтеза соединения (Ti,Hf)Ni контролируется не только массопереносом компонентов через жидкую фазу (расплав кальция), но и твердофазной диффузией компонентов в объеме восстановленных металлов Ti и Hf. Исследовано деформационное поведение сплава на основе интерметаллида (Ti,Hf)Ni, что позволило сформировать деформационные карты и выделить температурно-скоростные параметры процесса термомеханической обработки, где высока вероятность образования дефектов вследствие локализации пластической деформации.

Установлено влияние трех схем горячей пластической деформации (ротационная ковка, радиально-сдвиговая прокатка и экструзия) на структуру и свойства бинарного порошкового сплава TiNi. Показано, что все схемы пластической деформации приводят к измельчению зеренной структуры, повышению плотности порошковых заготовок, повышению механических и функциональных свойств относительно исходного спеченного состояния.

Установлен интересный факт, что неомогенное распределением компонентов сплава в матрице может приводить к уширению температурных интервалов мартенситных превращений, что приводит к широкому температурному интервалу восстановления формы. В свою очередь, однородность распределения элементов можно повысить отжигом или такими схемами термомеханической обработки, как ротационная ковка или радиально-сдвиговая прокатка.

Практическая значимость диссертационной работы

Автором установлено, что выбор схемы термомеханической обработки (ТМО) бинарных сплавов Ti-Ni должен быть осуществлён исходя из возможных условий эксплуатации изделия. Так, в зависимости от схемы и режимов ТМО, возможно получать сплав Ti-Ni как с наибольшей величиной сверхупругости, так и с наибольшей величиной одностороннего эффекта памяти формы в сочетании с узким интервалом формовосстановления. Показано, что для бинарных порошковых сплавов TiNi структура с размером зерна менее 40 мкм формирует уровень механических свойств, удовлетворяющих требованиям ТУ 1-809-215-85 на литой горячедеформированный сплав ТН-1, на основании чего сделан вывод, что температура ТМО должна быть 900 °С и ниже.

Помимо бинарных сплавов Ti-Ni в работе уделено внимание трехкомпонентным сплавам Ti-Ni-Hf. Автором приводятся сведения о деформационном поведении порошкового сплава $Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf_{20}$ % ат. в условиях одноосного сжатия при повышенных температурах. Разработаны карты деформации, на основе которых сделаны рекомендации по ТМО.

Также практическая значимость работы подтверждается патентом на созданную технологию получения заготовок сплава TiNiHf (патент РФ № 2708487 от 29.05.2019 на изобретение «Способ получения заготовок сплавов Ti-HfNi»).

Необходимо особо отметить, что на наш взгляд, полученный научный и практический результат в представленной диссертационной работе является определенным поступательным шагом в развитии порошковой металлургии сплавов с большим содержанием титана, т.к. разработанный порошковый материал на основе никелида титана обладает высоким уровнем как конструкционных, так и функциональных свойств, и составляет реальную конкуренцию аналогичным сплавам изготовленным классической металлургией, основанной на технологиях литья.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов по работе, 49 рисунков, 15 таблиц и списка используемой литературы из 112 источников. Основной текст изложен на 110 страницах машинописного текста.

Основное содержание работы

В введение описана актуальность темы исследования, сформированы цель и задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость.

В первой главе описан обзор научно-технической литературы по тематике диссертационной работы. Рассмотрены основные свойства сплавов с памятью формы. Представлены методы получения сплавов Ti-Ni и отмечены их недостатки. Показано влияние различных факторов на функциональные свойства данных сплавов.

Во второй главе отражены материалы и методики исследований, использованные в работе. Подробно описана технология гидридно-кальциевого синтеза порошка, методы его консолидации и дальнейшей термомеханической обработки. Приведены сведения и параметры таких испытаний, как: металлографические исследования, анализ химического и фазового состава, а также механические испытания.

В третьей главе исследован гидридно-кальциевый синтез трёхкомпонентного интерметаллида (Ti,Hf)Ni. Показана эволюция структуры порошка при повышении температур процесса, сформирована феноменологическая модель синтеза, исследована эволюция структуры при консолидации синтезированного порошка. Показано, что гидридно-кальциевым синтезом удастся получать порошок интерметаллида (Ti,Hf)Ni, что доказано методом рентгеноструктурного анализа. Показана возможность получения заготовок цилиндрической формы из синтезированного порошка по схеме холодное изостатическое прессование + вакуумное спекание. Установлен тот

факт, что неомогенное распределение компонентов в матрице сплава приводит к уширению температурных интервалов мартенситных превращений. По мере повышения однородности в ходе технологических переделов сужаются интервалы мартенситного превращения.

В четвертой главе проведены испытания на осадку цилиндрических образцов сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20}$ ат. %. Охарактеризовано поведение материала при деформации в диапазоне скоростей $\dot{\epsilon} = 0,003 - 30 \text{ с}^{-1}$ и температур $700 - 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Зафиксирован факт роста температуры образца при испытаниях. На характер поведения температуры образца при сжатии существенное влияние оказывает скорость деформации. В работе впервые сформированы так называемые карты деформации. На основе построенных карт деформаций установлена область наиболее благоприятных температурно-скоростных параметров ТМО порошкового сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20}$ % ат., которая находится в диапазоне $850 - 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $0,003 - 0,05 \text{ с}^{-1}$, а также предложены схемы ТМО по мнению автора подходящие для горячей обработки давлением сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20}$ ат. %.

В пятой главе исследовано влияние ТМО на структуру, фазовый состав, механические и функциональные свойства порошкового бинарного сплава Ti-Ni. Показано, что ТМО приводит к измельчению зеренной структуры, повышению плотности заготовок, увеличению пластичности и прочности относительно исходного спеченного состояния. Установлено, что в спеченном состоянии распределение компонентов в матрице сплава неоднородное, в свою очередь, ротационная ковка и радиально-сдвиговая прокатка приводят к гомогенизации в результате чего удается достичь узкого интервала формовосстановления при реализации обратного мартенситного превращения. Определены характеристики сверхупругости и одностороннего эффекта памяти формы при деформации кручением порошкового сплава Ti-Ni после ТМО. Экструзия и радиально-сдвиговая прокатка позволяют получать материал с наибольшей величиной сверхупругости, а ротационная ковка и радиально-сдвиговая прокатка – наибольшую величину одностороннего эффекта памяти формы в сочетании с узким интервалом формовосстановления.

Степень обоснованности и достоверности

Научные положения и выводы сформированы, опираясь на многочисленные результаты экспериментальных исследований, выполненных с использованием актуальных методик на качественном и современном

оборудовании. Экспериментальные результаты металлотермического синтеза порошковых сплавов, исследований их свойств в порошковом и компактном состояниях установлены и подтверждены различными методиками, взаимодополняющими друг друга.

Публикации по результатам работы

Основные научные результаты работы опубликованы в 9 статьях, восемь из которых представлены в ведущих рецензируемых журналах из списка ВАК (дополнительно 6 переводных версий статей опубликованы в журналах международной базы данных Scopus). Одна работа опубликована только в журнале базы данных Scopus. Получен один патент на изобретение РФ. Количество и качество представленных статей полностью соответствуют критериям к публикациям диссертационной работы. Кроме того, материалы диссертации апробировались в трудах 16 международных и российских научно-практических конференций, что говорит о широком представлении результатов диссертационной работы научной общественности.

Замечания и пожелания по работе

По работе имеются следующие замечания:

1. В актуальности работы указана необходимость исследований влияния ТМО на структуру и свойства сплавов Ti-Ni и Ti-Ni-Hf. Для бинарного сплава TiNi в работе прослежена зависимость функциональных и механических характеристик от структуры, формирующейся при различных режимах спекания и ТМО. К сожалению, для порошкового сплава Ti-Ni-Hf осталась нераскрытой тема влияния способа синтеза и консолидации на комплекс механических свойств материала, а из функциональных характеристик в работе были определены только температуры мартенситного превращения.

2. Рекомендации по выбору режимов термомеханической обработки сплава Ti-Ni-Hf даны на основе результатов модельного эксперимента с построением карт деформации, а исследование влияния рекомендованных для трехкомпонентного сплава Ti-Ni-Hf схем деформации на структуру, пористость, характеристики мартенситных превращений, механические и функциональные свойства проведены только на бинарном сплаве Ti-Ni. При отсутствии в работе данных по механическим свойствам полученного интерметаллида (Ti,Hf)Ni возникают сомнения в применимости результатов проведенных исследований для тройного сплава.

3. Было бы желательно уделить внимание определению величины обратимой деформации порошкового интерметаллида (Ti,Hf)Ni, так как в тексте работы указано (со ссылкой на источник [90]), что он обладает большим кристаллографическим ресурсом деформации решетки при мартенситном превращении, чем в бинарном интерметаллиде Ti-Ni, а так же высказано предположение, что ТМО может приводить к улучшению комплекса свойств.

4. В Главе 5 (п.5.2) характеристики мартенситных превращений и функциональные свойства порошкового сплава Ti-Ni определялись по методу механической спектроскопии, также известному как метод внутреннего трения. Согласно приведенным данным, в порошке Ti-Ni партии 1 после спекания температура прямого мартенситного превращения M_n выше температуры обратного превращения A_c , что вызывает сомнения в корректности определения.

Указанные замечания не снижают актуальности, научной новизны и практической значимости диссертационной работы.

Заключение

Считаем, что диссертация Володько С.С. «Разработка технологии получения компактных заготовок из порошковых интерметаллидов TiNi и (Ti,Hf)Ni на основе гидридно-кальциевого синтеза» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой представлены теоретические и практические основы получения порошковых сплавов с эффектом памяти формы на основе интерметаллида TiNi, имеющих важное народно-хозяйственное значение.

Тематика диссертации соответствует научной специальности 2.6.5 «Порошковая металлургия и композиционные материалы» и отвечает критериям «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор Володько Сергей Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Результаты работы доложены на заседании научно-технического совета Научно-производственного центра порошковой металлургии ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» от 20 сентября 2022 г., протокол № 7.

Отзыв на диссертационную работу и автореферат С.С. Володько обсужден на заседании научно-технического совета Научно-производственного

центра порошковой металлургии ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» от 20 сентября 2022 г., протокол № 7.

Председатель научно-технического совета Научно-производственного центра порошковой металлургии ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», директор Научно-производственного центра порошковой металлургии ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», Скачков Олег Александрович Адрес: 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2 тел. (495)777-9356 e-mail: oa_skachkov@mail.ru		О.А. Скачков
Ученый секретарь научно-технического совета Научно-производственного центра порошковой металлургии ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», Заместитель директора Научно- производственного центра порошковой металлургии ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», кандидат технических наук Дроздов Андрей Александрович Адрес: 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2 тел. (495)777-9517 e-mail: aadrozдов76@mail.ru		А.А. Дроздов

Данные о ведущей организации:

Государственный научный центр Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина» (ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина») 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2,
Тел.: +7(495) 777-93-01, электронный адрес chermet@chermet.net