Отзыв

официального оппонента на диссертацию и автореферат Пушина Артема Владимировича «Разработка и исследование объемных и длинномерных наноструктурных высокопрочных материалов на основе тройных титановых сплавов с эффектами памяти формы», представленных на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01- «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Актуальность темы диссертации. Сплавы на основе никелида титана занимают основное место среди материалов, обладающих эффектом памяти формы. Их выделяет комплекс разнообразных характеристик, относящихся не только к эффектам термомеханической памяти, но и к прочностным свойствам, жаропрочности, коррозионной стойкости, биологической совместимости, свариваемости и ряда других. Вместе с тем, они далеко не всегда обеспечивают требуемые практикой физико-механические характеристики. Так, в них наблюдаются слишком широкий температурный гистерезис и зависимость свойств от химического состава по никелю, низкие значения критической температуры термоупругого мартенситного превращения (ТМП), имеются требования к повышению прочностных и пластических характеристик. Таким образом, необходимо проведение исследований, которые позволили бы повысить эти важные в практическом отношении свойства.

В настоящее время разработаны ряд подходов к улучшению свойств материалов с ЭПФ и получению на этой основе объемных и тонкомерных изделий. Предложены методы быстрой закалки из расплава (БЗР), в частности, спиннингованием, и мегапластической деформации (МПД). Используя эти методы, сплавы могут быть получены в ультрамелкозернистом (УМЗ) или аморфном состояниях. При последующей термической обработке (ПТО) в них можно сформировать различные структурно-фазовые состояния и, следовательно, влиять на физико-механические свойства и ЭПФ. Возможности управления структурой и свойствами материалов с ЭПФ, полученных с использованием указанных методов исследованы недостаточно. Для проведения исследований представляет интерес выбор систем на основе никелида титана Ti-Ni-Cu и Ni-Ti-Hf, отличающихся средне- и высокотемпературными ЭПФ. Известно, что они проявляют эффект сверхупругости (ЭСУ), способны к аморфизации при БЗР, и, следовательно, возможно получение УМЗ структур, к тому же имеют более высокий интервал температур ТМП и ЭПФ, чем у наиболее изученных бинарных и малолегированных тройных сплавов никелида титана. Исследования в указанных направлениях, несомненно, позволят разработать новые и усовершенствовать существующие режимы обработок для улучшения требуемых для практики физико-механических характеристик. Поэтому изучение в представленной диссертации сплавов перспективных систем Ti-Ni-Cu и Ni-Ti-Hf, полученных БЗР спиннингованием с последующей термической обработкой для получения УМЗ структур, характеристик ТМП и их свойств представляется актуальной и важной научной и практической задачей.

Достоверность и обоснованность положений и выводов диссертации основана на применении взаимодополняющих современных аналитических методов исследований структуры: дифракционной просвечивающей электронной микроскопии с использованием прямого разрешения, рентгеноструктурного анализа, нейтронной дифракции, измерения электросопротивления, механических свойств и температурных, деформационных и

силовых характеристик ЭПФ. Приведенные в работе результаты исследований, полученные с использованием различных методик, достаточно хорошо согласуются между собой и не противоречат известным научным представлениям и результатам. Полученные экспериментальные данные о структуре и физико-механических свойствах сплавов обсуждены на основе общепринятых положений современного физического материаловедения. Проведение исследований с использованием различных методов и хорошая сходимость данных свидетельствуют о достоверности и надежности результатов, положений и выводов диссертации.

Содержание работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, общих выводов по работе, библиографического списка из 148 наименований, изложена на 161 странице, содержит 110 рисунков и 23 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель, научная и практическая значимость, приводятся положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** автором выполнен аналитический обзор литературных источников по исследуемой проблеме, в котором критически проанализированы: основные результаты исследований ведущих российских и зарубежных ученых в области экспериментальных и теоретических исследований мартенситных превращений, их структурных механизмов и кинетики. Рассмотрены образование мартенситных фаз, их структурные типы, в том числе в сплавах на основе никелида титана. Обсуждаются особенности морфологии и микроструктуры термоупругого мартенсита, предмартенситные явления и эффекты памяти формы. Дан обзор известных работ по влиянию легирования на фазовый состав и ТМП в сплавах с ЭПФ на основе Ti-Ni, включая их УМЗ модификации. Отмечено, что легирование третьими элементами позволяет эффективно влиять на критические температуры ТМП и параметры ЭПФ. Показано, что в литературе имеются разногласия по ключевым характеристикам ТМП и физико-механическим свойствам сплавов квазибинарного состава TiNi-TiCu. Описаны возможные применения сплавов с ЭПФ в технике и медицине. Сформулирована цель и конкретные задачи исследования.

Автор сформулировал цель работы, как «….установить закономерности влияния условий синтеза, химического состава и термических обработок на структуру, характеристики ТМП и особенности физико-механических свойств сплавов на основе двух тройных квазибинарных систем TiNi-TiCu и NiTi-NiHf для получения высокопрочных материалов с ЭПФ». Для ее решения были сформулированы задачи исследования, связанные с установлением особенностей структурно-фазовых превращений и свойств в трехкомпонентных сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$, определением влияния быстрой закалки расплава и отклонения химического состава от стехиометрического на структуру, фазовые превращения и свойства тройных сплавов, изучением особенностей структурно-фазовых превращений в литых и быстрозакаленных из расплава сплавах $Ni_{50}Ti_{50-z}Hf_z$ и $Ni_{45}Cu_5Ti_{32}Hf_{18}$. На основе проводимых исследований диссертантом поставлена задача разработки и обоснования режимов упрочняющих обработок для получения комплекса высоких механических свойств и параметров ЭПФ в изученных сплавах.

В **главе 2** отражены составы и состояния исследуемых сплавов, используемые в работе методики их обработки и структурных исследований. Согласно выбранному

направлению исследования проводили на сплавах квазибинарных разрезов TiNi-TiCu (Cu ≤ 34 ат.%) и NiTi-NiHf (Hf ≤ 20 ат.%), а также сплавы с отклонением до ± 1 ат.% по Ti и Ni или Ti и Cu (всего 30 сплавов). Для исследования автором привлечены различные взаимодополняющие методики изучения структуры и механических свойств.

В работе получен целый ряд важных научных результатов. **Глава 3** посвящена изучению структурно-фазовых превращений и свойств поликристаллических квазибинарных сплавов системы TiNi-TiCu (Cu ≤ 25 ат.%) прецизионного состава. Как отмечалось в главе 1, в литературе имеются разногласия в части оценки характеристик ТМП и свойств этих сплавов. В результате проведенных исследований автором уточнены критические температуры ТМП и построены обобщенные полные диаграммы этих сплавов с содержанием меди до 25 ат.%. На основании полученных результатов автором проведен анализ причин несовпадения данных. Показано, что они связаны, как с предысторией получения сплавов, так и несовершенством методов диагностики критических температур. Определены особенности микроструктуры предмартенситного состояния B2-аустенитной и мартенситных фаз. Установлено, что B19 и B19' мартенсит в сплавах имеет преимущественно пакетную морфологию, сформированную двойниками I типа по $(111)_{B19\ (B19')}$ и $(011)_{B19\ (B19')}$. Обоснованы согласующиеся с экспериментом схемы бездиффузионной мартенситной перестройки B2→B19 и B2→B19'. Оценены механические свойства сплавов легированных медью в интервале от 2 до 25 ат.%. Показано, что температурный гистерезис по сравнению с никелидом титана вдвое меньше, при этом температурный интервал ТМП и ЭПФ выше комнатной температуры и слабо зависит от концентрации меди.

В главе 4 решается задача исследования влияния БЗР на структуру, фазовые превращения и свойства сплавов квазибинарного состава системы TiNi-TiCu. Исследована структура сплавов после охлаждения с двумя скоростями 10^5 К/с и 10^6 К/с. Было установлено, что закалка со скоростью 10^6 К/с приводит к аморфизации сплавов, близких по составу $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Исследованиями сплавов, охлаждаемых со скоростью 10^5 К/с влияние содержания меди на образование разного типа мартенсита: при концентрациях до 7 ат.% образуется B19', а в остальных сплавах до 34 а.% B19. Построены диаграммы ТМП БЗР сплавов. Обнаружено, что изотермический отжиг обеспечивает полную кристаллизацию сохранившихся аморфных областей после БЗР. Отжиг ведет к формированию УМЗ структуры во всех сплавах. Исследование УМЗ структуры позволило выявить их структуру более детально и выявить выделения также B11 TiCu-фазы в сплавах богатых медью. Установлено, что увеличение скорости охлаждения на порядок при уменьшении времени отжига ведет к еще большему измельчению структуры БЗР сплавов.

Изучение механизма кристаллизации в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ с аморфной структурой позволило установить его изменение с температурой нагрева: сначала происходит рост сферолитов по гетерогенному механизму бездиффузионной кристаллизации сплава, а затем образование УМЗ структуры по гомогенному механизму кристаллизации.

Автором большое внимание уделено исследованию структуры аморфного сплава, полученного БЗР. Использованы рентгено-, нейтроно- и электронографические методы и просвечивающая электронная микроскопия прямого атомного разрешения. Изучение обнаруженного диффузного рассеяния позволило установить, что в аморфном БЗР сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ формируется топологический и композиционный ближний атомный порядок в

виде локализованных нанодоменов по трем типам сверхструктур (B2, L21, L12). Предложена модель ближнего атомного порядка.

Глава 5 посвящена исследованию влияния отклонения химического состава от стехиометрического $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ по титану и никелю или по титану и меди на структуру, фазовые превращения и свойства БЗР сплавов. Изучение микроструктуры сплавов показало, что отклонение от стехиометрии ведет в ходе кристаллизации при ПТО к заметному снижению размеров зерен B2 аустенита, а также уменьшению критических температур ТМП. Определены значения критических температур начала и конца прямого и обратного ТМП сплавов. Выявлено барьерное влияние дисперсных частиц избыточных фаз на стабилизацию аустенита при расстекловывании. Расстекловывание аморфных БЗР сплавов реализуется по первичному или эвтектическому механизмам с изменением химического состава при образовании УМЗ структуры. Обнаружено, что в зависимости от отклонения состава от стехиометрического закономерно изменяются их механические свойства и ЭПФ. На основании проведенных исследований разработан новый способ получения УМЗ сплавов с ЭПФ в виде тонкомерных лент, получаемых с использованием спининговання струи расплава.

В шестой главе выполнен детальный анализ особенностей структуры, фазовых превращений в обычных и БЗР тройных сплавах Ni-Ti-Hf с высокотемпературным ЭПФ. Перспективы легирования Hf связаны с задачами повышения температуры ТМП и полноты его реализации. Автор исследовал сплавы в литом состоянии и после БЗР спинингованием. Определены критические температуры и построены ТМП диаграммы. Выявлен фазовый состав и микроструктура сплавов в мартенситном состоянии. Для нее характерна пакетная морфология систем попарно двойникованных кристаллов с преобладанием двойников I типа по (111) и (011). В аморфном состоянии обнаружен ближний атомный порядок. Определены температуры расстекловывания. Показано, что при использовании определенных режимов термической обработки может быть получена наиболее термостабильная УМЗ структура. Получен важный результат, что БЗР с последующей термической обработкой, приводящей к УМЗ кристаллизации, подавляет образование охрупчивающих выделений фазы $(Ti,Hf)_2Ni$.

В главе 7 проанализированы особенности функциональных свойств исследованных сплавов с ЭПФ и их возможные практические применения. В итоге сформулированы необходимые конструкционные и функциональные характеристики, установлены отличия и преимущества различных характеристик ЭПФ изученных сплавов в объемном состоянии и в виде лент по сравнению с бинарными сплавами. Рассмотрена возможность изготовления из исследованных сплавов уже разработанных и запатентованных устройств

Значимость работы для науки и практики. Проведенное исследование структуры, фазовых превращений и физико-механических свойств сплавов на основе систем Ti-Ni-Cu и Ni-Ti-Hf с ЭПФ позволило получить ряд важных новых результатов и может служить научным фундаментом для совершенствования композиций и режимов обработки материалов с ЭПФ используемых в промышленности. Практическая значимость работы не вызывает сомнений, так как по результатам работы получены патенты, подтверждающие возможность применения результатов на практике.

Подытоживая **научные результаты**, полученные автором, в качестве основных можно отметить следующие:

1. Результаты исследований структуры, физико-механических свойств, концентрационные зависимости критических температур и полные диаграммы прямых и обратных ТМП сплавов TiNi-TiCu ($0 \leq Cu \leq 25$ ат.%) и NiTi-NiHf ($12 \leq Hf \leq 20$ ат.%), литых и полученных методом БЗР со спинингованием струи расплава.

2. Результаты экспериментального исследования мартенситных фаз B19 и B19': доказательства полипакетной морфологии попарнодвойникованных кристаллов с преобладанием двойников I типа по $(111)_{B19,B19'}$ и $(011)_{B19,B19'}$, внутреннего нанодвойникования кристаллов B19'-мартенсита по $(001)_{B19'}$, изменение морфологии мартенсита в УМЗ состоянии при уменьшении размера зерна с однопакетного двойникового к бездвойниковому.

3. Обнаружение нескольких механизмов кристаллизации аморфных сплавов, бездиффузионной (без изменения химического состава), первичной и эвтектической (с изменением химического состава) и их влияние на размерно-морфологические характеристики фазового состава и структуры УМЗ сплавов, их механические свойства и ЭПФ.

4. Обнаружение ближнего атомного порядка в виде локализованных в аморфной матрице нанодоменов по типу трех сверхструктур (B2, L21, L12), на основании анализа обнаруженного диффузного рассеяния электронов, рентгеновских лучей и нейтронов и электронной микроскопии прямого атомного разрешения и структурная модель строения сплавов

5. Комплекс повышенных механических свойств прецизионных квазибинарных сплавов системы TiNi-TiCu и режимы механо-термической обработки для их получения.

6. Комплекс высоких механических свойств БЗР УМЗ сплавов, легированных медью и новый способ получения высокопрочных УМЗ сплавов с ЭПФ в виде тонкомерных лент, основанный на использовании технологии спиннингования струи расплава для нестехиометрических сплавов типа $Ti_{50}+xNi_{25-x}Cu_{25}$, $Ti_{50}+yNi_{25}Cu_{25-y}$, $Ni_{49,6}Ti_{50,4-z}Hf_z$.

После каждой из глав результатов работы представлены частные выводы, которые полностью отражают их сущность. Заключение и общие выводы также **обоснованы и достоверны.** Полученные результаты работы соответствуют поставленной цели и задачам. Научные положения, вынесенные на защиту, обоснованы, достоверны и отличаются новизной. Содержание автореферата отвечает содержанию диссертации. Тема диссертации соответствует заявленной специальности. Диссертация представляет собой завершенную работу в целом. Основные результаты работы опубликованы в научных изданиях, причем 12 статей были опубликованы в журналах, рекомендованных для публикации ВАК. Результаты представлялись на 20 научных конференциях и семинарах. По качеству оформления, языку и стилю автореферата и диссертации, а также некоторым результатам имеются **замечания**:

1. Общие замечания по автореферату и диссертации.

1.1 Расшифровка электронограмм дана не во всех случаях из представленных многочисленных рисунков, что определенно затруднило анализ некоторых из полученных результатов оппонентом.

1.2 Замечание к терминологии. По тексту используются для обозначения состояний, отличающихся размером зерна, следующие термины: поликристаллический, мелкозернистый, ультрамелкозернистый, субмикронный, нанокристаллический, что в ряде случаев создает путаницу в понимании того состояния, о котором идет речь. Например, вдруг в выводе на стр. 75 диссертации появляется термин «мелкозернистый», хотя ранее он не использовался.

1.3 При оценке размеров зерен, прочности, пластичности и многих других характеристик дается интервал значений. Можно лишь догадываться, что это минимальное и максимальное значение в эксперименте, но указания на это нет, ни в автореферате, ни в диссертации, как и какое количество измерений было сделано.

2. Стр. 93, 1 абзац. Дается ссылка на рисунок 4.24, но при этом отсутствует описание полученного результата.
3. Стр. 137, 1 абзац. Утверждается, что на рис. 6.23 и 6.26 показаны отдельные изолированные наночастицы, однако морфологически они на фоне микроструктуры не выделяются, а представленные электронограммы не расшифрованы, поэтому не ясно о каких частицах идет речь?

Однако, сделанные замечания не изменяют общей безусловно положительной оценки результатов диссертационной работы и не снижают ее научной и практической ценности. Диссертация Пушина А.В. представляет собой законченное исследование, которое характеризуется обоснованностью вынесенных на защиту научных положений, а также выводов и предложений по практическому использованию. Представленная работа соответствует паспорту специальности 05.16.01- металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки) в пунктах 1 (изучение взаимосвязи химического и фазового составов (характеризуемых различными типами диаграмм), в том числе диаграммами состояния с физическими, механическими, химическими и другими свойствами сплавов), 2 (теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях), 3 (теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры), 4 (теоретические и экспериментальные исследования термических, термоупругих, термопластических, термохимических, термомагнитных, радиационных, акустических и других воздействий изменения структурного состояния и свойств металлов и сплавов), 9 (разработка новых принципов создания сплавов, обладающих заданным комплексом свойств, в том числе для работы в экстремальных условиях).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Диссертация Пушина А.В. является законченной научно-квалификационной работой, отвечающей критериям Положения о порядке присуждения учёных степеней, предъявляемым к диссертационным работам на соискание учёной степени кандидата технических наук и содержащей научно обоснованные технические и технологические

решения по важной народно-хозяйственной задаче: исследованию структуры, фазовых превращений и физико-механических свойств сплавов на основе систем Ti-Ni-Cu и Ni-Ti-Hf с ЭПФ. Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842., а автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Официальный оппонент

Геннадий Алексеевич Салищев, д. т. н., профессор. Руководитель лаборатории объемных наноструктурных материалов, профессор кафедры «Материаловедение и нанотехнологии» Белгородского государственного национального исследовательского университета,

Почтовый адрес: 308015, г. Белгород, ул. Победы 85; тел.: +7(4722)585416; Эл.почта: salishchev@bsu.edu.ru

Г.А. Салищев

Подпись Г.А. Салищева удостоверяю:

Личную подпись удостоверяю
Начальник управления по развитию персонала и кадровой работе
Г. А.
Ч.Н. Рудов
07 декабря 2015 г.