

## О Т З Ы В

официального оппонента

о диссертации Гусева Дмитрия Евгеньевича «Физико-химические принципы управления структурой и свойствами сплавов на основе никелида титана для обеспечения регламентированных характеристик работоспособности функциональных конструкций», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

### Актуальность темы исследований

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана (TiNi) являются перспективными металлическими материалами как для медицинского, так и для общетехнического применения. Этим определяется неослабевающий интерес, проявляемый исследователями, технологами и конструкторами к СПФ Ti-Ni, которые благодаря своей уникальной способности восстанавливать форму после большой деформации при реализации эффектов памяти формы и сверхупругости позволяют реализовать новые эксплуатационные возможности или технологии, недоступные при использовании обычных материалов. Задача получения изделий из СПФ, обладающих заранее заданными и стабильными эксплуатационными свойствами, весьма сложна вследствие «капризности» СПФ, обусловленной как сложностями технологии их получения, так и повышенной чувствительностью их функционального поведения к химическому составу - концентрации никеля и примесных элементов, фазовому составу и структуре, а через это – и к термомеханической предыстории начиная с условий выплавки. Ключевым фактором является и завершающая термообработка, которая призвана не только зафиксировать рабочую («вспоминаемую») форму, но и сохранить или придать требуемый комплекс функциональных свойств, которые являются структурно-чувствительными. Обычно при разработке нового продукта из СПФ и даже при переходе к новой плавке того же номинального состава приходится каждый раз проводить целое исследование. В этой связи систематическая научно-исследовательская работа, нацеленная на выявление общих зависимостей «состав – структура - свойства» и особенностей их реализации в полной технологической цепочке от выплавки до завершающей термообработки, которые можно было бы использовать для управления термомеханическим поведением изделий из СПФ, **безусловно, актуальна**. Именно к таким работам относится докторская диссертация Д.Е. Гусева. Автор выполнил комплекс всесторонних металлургических исследований и испытаний, позволивший непротиворечиво объяснить особенности термомеханического поведения нестареющих и стареющих СПФ Ti-Ni в связи со структурными изменениями, и условиями получения и многостадийного термомеханического воздействия, и сформулировать положения для разработки изделий из СПФ с заранее заданными функциональными свойствами, ряд которых был реализован им на практике.

### Оценка содержания диссертации

Материал диссертации представлен логично, убедительно и последовательно и оставляет впечатление цельности и основательности работы.

Автор умело использовал комплекс современных, в том числе оригинальных, металлургических **методов исследований и испытаний**. Методологический инструментарий работы включает дифференциальную сканирующую калориметрию, рентгеноструктурный анализ, световую, растровую и просвечивающую электронную микроскопию, механические и функциональные испытания, в том числе по методикам и

на оборудовании разработанных автором. Это свидетельствует о том, что работа Д.Е. Гусева построена на надежном методическом основании.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников и двух приложений.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, сформулирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, освещена методология исследований и испытаний, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Материал диссертации представлен логично и последовательно и оставляет впечатление цельности и основательности работы.

**В главе 1** диссертации рассмотрено влияние методов выплавки СПФ Ti-Ni составов, покрывающих область научного и практического интереса к ним, на структуру и свойства. Слитки сплавов были выплавлены тремя методами: вакуумно-дуговым (ВДП), им же в комбинации с гарнисажным методом (ГРЭ+ВДП), и вакуумно-индукционным (ВИП). В результате были получены сплавы одинаковых составов по основным компонентам (титан и никель) и разных по примесным элементам (кислород, углерод, азот, водород). Далее изложены разработанные автором принципы выбора режимов горячей деформации слитков, полученных разными методами выплавки, исходя из особенностей их фазового состава и структуры. Общей для разных методов выплавки является этапность горячей деформации: сначала устраняется дендритная структура и обеспечивается структурная однородность, в том числе однородность распределения частиц упрочняющих фаз, а затем создается требуемая геометрия полуфабриката и структура, обеспечивающая требуемый уровень его свойств. Установлена концентрационная зависимость важнейших функциональных характеристик СПФ – характеристических температур восстановления формы для СПФ Ti-Ni, - полученных разными методами содержащих разное количество «паразитной» фазы типа  $Ti_2Ni$ . Здесь же следует отдельно отметить весьма важный результат, заключающийся в оценке реальной концентрации никеля в твердом растворе В2-фазы. Этот результат и соответствующие концентрационные зависимости характеристических температур обратного мартенситного превращения доказывают существование «смещенной» стехиометрии никелида титана – в сторону высоких концентраций никеля.

**Глава 2** диссертации содержит описание результатов исследования влияния концентрации никеля в В2-фазе на структуру и свойства СПФ Ti-Ni. В этом разделе использована термическая обработка горячедеформированных сплавов, выплавленных разными методами. Термообработка включала последеформационный отжиг при разных температурах, целью которого было формирование полигонизованной или рекристаллизованной структуры В2-аустенита, а также развитие процессов выделения и растворения частиц интерметаллидных фаз типа  $Ti_2Ni$ ,  $Ti_3Ni_4$  и др., играющих ключевую роль в установлении концентрации твердого раствора, развитии структурных изменений в В2-матрице и ее дисперсионном упрочнении, а также последующих мартенситных превращений. В итоге анализа результатов, полученных в этом разделе, была предложена градация СПФ Ti-Ni по концентрации твердого В2-раствора, заключающаяся в установлении двух концентрационных границ, одна из которых (51.7 ат. %Ni) разделяет области нестареющих и стареющих сплавов, а другая (53.0 ат. %Ni) – области стареющих сплавов, склонных к образованию однопиковой или бимодальной структуры частиц

выделений  $Ti_3Ni_4$ . Эти критические концентрации определяют возможности управления функциональными свойствами СПФ Ti-Ni.

**Глава 3** посвящена исследованию влияния структуры СПФ Ti-Ni на механизмы формоизменения при реализации эффектов памяти формы и сверхупругости. Здесь проанализировано влияние различных структурных факторов, включая тип структурного состояния (деформированное, полигонизованное, рекристаллизованное), размер зерен, размер субзерен, особенности дислокационной субструктуры, размерно-морфологических особенностей частиц интерметаллидов, на механизмы накопления деформации и восстановления формы. Здесь оказался продуктивным проведенный автором анализ температурно-деформационных условий реализации эффектов памяти формы и сверхупругости, выявивший ключевую роль сочетания критического напряжения и критической деформации, определяющих границу зон реализации полностью обратимой и частично или полностью необратимой деформаций. Этому способствовал учет деформационного упрочнения на этапе образования мартенсита напряжений или деформационной переориентации мартенсита, которое обычно при упрощенном подходе не принимается во внимание. В этом же разделе описаны результаты изотермических механических испытаний, подтверждающие правильность предложенного теоретического подхода при варьировании химического состава сплавов, механизма и уровня их деформационного упрочнения, положения температуры деформации относительно температурного интервала прямого мартенситного превращения. Прослежены закономерности изменения сочетания критического напряжения и критической деформации при изменении этих условий.

**В главе 4** представлены результаты исследования влияния структуры на функциональные свойства СПФ Ti-Ni, определяющие их работоспособность. Исследование влияния структуры и условий испытаний на развиваемые сплавом реактивные напряжения, проведенные двумя методами (без разгрузки и с полной разгрузкой после наводящей ЭПФ деформации), выявили взаимосвязь диаграммы деформации-разгрузки с реактивными напряжениями: восходящая и нисходящая ветви диаграммы ограничивают величины развиваемых реактивных напряжений. Определение работы восстановления формы при внешнем противодействии, также проведенное двумя методами. В результате установлено, что противодействующее напряжение должно быть близко к критическому напряжению, но не превышать его, что обеспечивает максимальную величину работы восстановления формы. При этом максимальные значения реактивных напряжений и работы восстановления формы наблюдаются в случае формирования полигонизованной субструктуры или рекристаллизованной структуры при твердорастворном или дисперсионном упрочнении матрицы. Исследование функциональной усталостной долговечности показало решающую роль ведущего механизма деформации и соотношения дислокационного и фазового пределов текучести. Оптимальная реализация этих факторов достигается при совпадении температур испытания и мартенситного превращения, а дополнительное твердорастворное или дисперсионное упрочнение повышает циклическую долговечность. Анализ результатов, полученных в этом разделе, приводит к заключению, что главными параметрами, определяющими уровни реактивного напряжения, работы восстановления формы и функциональной долговечности, являются критические напряжения и деформации.

Выделены структурные параметры, определяющие наилучшее сочетание критических напряжений и деформаций и основных функциональных свойств СПФ Ti-Ni.

В главе 5 описаны методы управления характеристиками работоспособности медицинских изделий из СПФ Ti-Ni. Представлена диаграмма  $P(\Delta L)$  для определения характеристик работоспособности имплантатов. Разработана классификация характеристик работоспособности имплантатов и установлена их связь с термомеханическими свойствами СПФ Ti-Ni. Следующие разработки составляют научно-методическую базу для создания оптимальных имплантатов из СПФ Ti-Ni, успешно опробованную на АО «КИМПФ»: методика измерения характеристик работоспособности имплантатов; методика прогнозирования и проведения ускоренных испытаний надежности; требования к химическому составу В2-фазы и характеристическим температурам мартенеситных превращений и разработанные на их основе общие рекомендации по выбору химического состава СПФ Ti-Ni для изготовления функциональных изделий на основе требуемых температур срабатывания; рекомендации по выбору режимов термообработки функциональных изделий в зависимости от требуемых характеристик трудоспособности.

#### **Оценка новизны и достоверности**

Научная новизна и достаточная обоснованность выносимых на защиту положений и выводов работы не вызывает сомнений. Достоверность результатов обеспечена применением комплекса современных методов исследований, большим объемом экспериментального материала, соответствием экспериментальных результатов теоретическим предпосылкам, отсутствием принципиальных противоречий известным результатам и проведением количественных оценок результатов измерений.

Главная научная новизна работы состоит в том, что в работе:

- впервые учтено и количественно оценено влияние фазового состава СПФ Ti-Ni на концентрацию твердого В2-раствора и установлена количественная связь характеристических температур интервала восстановления формы с реальной концентрацией твердого раствора;
- установлены реальные критические концентрации никеля в твердом растворе, определяющие способность сплавов к старению и изменению характеристических температур восстановления;
- введены и успешно использованы понятия критического напряжения и критической деформации, определяющие функциональные возможности СПФ, определено влияние на эти характеристики различных видов упрочнения;
- установлена зависимость функциональной циклической долговечности СПФ от преобладающих механизмов деформации;
- сформулированы научно-обоснованные принципы выбора состава и метода выплавки слитков из СПФ Ti-Ni, технологии их обработки для обеспечения требуемого уровня характеристик работоспособности и надежности различных типов изделий.
- установлена связь между характеристиками работоспособности функциональных конструкций и функциональными свойствами СПФ Ti-Ni.

**Практическая значимость диссертационной работы** заключается в том, что в результате анализа и обобщения полученного комплекса экспериментальных результатов исследований структуры и свойств СПФ системы Ti-Ni сформирована научная база для разработки и производства изделий различного назначения с заранее заданными

функциональными свойствами, успешно апробированная в условиях реального производства.

### **Замечания по работе**

1. Выдвижение в качестве научной новизны положения, что «величина критической деформации ... увеличивается с разностью критического ... и фазового ... напряжений и снижается с увеличением коэффициента сопротивления деформации при развитии мартенситного превращения» сомнительно. Эта формулировка пункта 5 раздела «Научная новизна» выглядит как перефразированное известное положение о том, что максимальная полностью обратимая деформация увеличивается с увеличением разности между дислокационным и фазовым пределами текучести и уменьшается с увеличением коэффициента упрочнения на площадке текучести.

2. Утверждение о том, что в нестареющих сплавах «температурные свойства ЭЗФ ... не могут существенно изменяться методами термической обработки» (стр. 110) представляется излишне радикальным, поскольку характеристические температуры восстановления формы этих сплавов можно эффективно изменять с помощью термоциклирования через полный интервал мартенситных превращений, приводящего к развитию фазового наклепа, или отжига после холодной деформации.

3. Утверждение о динамической полигонизации аустенита в результате деформации в интервале температур 600-700°C (стр. 47) правдоподобно, но оно обосновано только увеличением ширины рентгеновской линии, которое может быть обусловлено увеличением концентрации как дислокационных субграниц, так и свободных дислокаций. Поэтому, поскольку в работе полигонизованная субструктура не проиллюстрирована результатами прямого наблюдения в электронном микроскопе, следовало бы привести соответствующую ссылку.

4. На стр. 72 указано, что рекристаллизационный отжиг требует нагрева выше 600°C, в то время как рекристаллизация при отжиге после холодной деформации нестареющего эквиаомного никелида титана развивается при отжиге выше 450°C, а стареющего – выше 500°C. Это обстоятельство нуждается в пояснении.

5. Кроме указания интервала концентраций, в пределах которого справедливы уравнения 1.4-1.7 на стр. 63, определяющие концентрационные зависимости температур восстановления формы, следовало бы указать погрешности определения коэффициентов уравнений или хотя бы ограничить число значащих цифр до реального.

6. Наблюдается некоторая небрежность в использовании терминологии. Так, во «Введении» чередуются термины «эффект памяти формы» и «эффект запоминания формы», обозначающие один и тот же эффект. Допускается выражение «материал с памятью формы и сверхупругостью» (стр. 4), хотя сверхупругость – одно из проявлений, наряду с эффектом памяти формы, более общего свойства памяти формы металлов. Судя по написанию формулы (4.13), прямо пропорционально величине критической деформации изменяется не «циклическая деформация образцов» (как в тексте диссертации, стр. 255, 2-я строка снизу), а их «циклическая долговечность».

Сделанные замечания не касаются существа работы, не влияют на ее основные результаты и выводы и не снижают общую высокую оценку работы.

### **Заключение**

Диссертационная работа Д.Е. Гусева представляет собой законченную квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе представлены научные результаты, позволяющие их квалифицировать

как новые. Полученные автором работы результаты изложены профессионально грамотно и логично, достоверны, цели и выводы надежно обоснованы. Работа написана понятно и профессионально грамотно, подобающим образом оформлена. Автореферат диссертации содержит все необходимые квалификационные разделы и полностью отражает содержание диссертационной работы. Опубликованные статьи отражают результаты вполне и на должном уровне.

Считаю, что диссертационная работа Д.Е. Гусева «Физико-химические принципы управления структурой и свойствами сплавов на основе никелида титана для обеспечения регламентированных характеристик работоспособности функциональных конструкций», представленная на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов», соответствует паспорту специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» и удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ X 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Гусев Дмитрий Евгеньевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук (специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»), профессор, главный научный сотрудник кафедры «Обработка металлов давлением» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4  
E-mail: [kancela@misis.ru](mailto:kancela@misis.ru), Тел.: +7(499)237-2225

Прокошкин Сергей Дмитриевич

E-mail: [prokoshkin@tmo.misis.ru](mailto:prokoshkin@tmo.misis.ru)

Тел.: +7(499)230-2863

03.10.2019.



ЗАБЕРЯЮ

И.М. Исаев