

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ВАЛИУЛЛИНА А. И.

«ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В БЫСТРОЗАКРИ-
СТАЛЛИЗОВАННЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ NI-
AL»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов

Диссертация содержит 215 страниц машинописного текста, 115 рисунков, 25 таблиц, список литературы, включающий 128 наименований.

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Актуальность выбранной темы обусловлена несколькими причинами. Во-первых, не существует дешевых сплавов с эффектом памяти формы на основе никелида титана, обладающих комплексом механических и служебных свойств для широкого диапазона применения по температуре, в частности, при повышенных температурах (250-400°C). Во-вторых, сдерживающим фактором в создании сплавов на основе Ni-Al с ВТЭПФ является их низкая пластичность в крупнокристаллическом состоянии. Кроме того, образование сверхструктурных фаз типа A₅B₃ (Ni₅Al₃) и A₂B (Ni₂Al) приводит к стабилизации β-матрицы по отношению к прямому или обратному мартенситному превращению, что затрудняет проявление ВТЭПФ. В-третьих, создание адаптирующихся материалов, способных реагировать на внешние воздействия изменением своих функциональных характеристик, является одной из важных задач современного материаловедения. Устройства на основе так называемых интеллектуальных материалов имеют ряд преимуществ по сравнению с обычными устройствами: они эффективнее и имеют меньшие эксплуатационные затраты или вообще не могут функционировать, не обладая уникальным набором свойств.

Одними из широко известных интеллектуальных материалов являются сплавы, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ). Сплавы систем Ni-Ti, Cu-Zn-Al и Cu-Al-Ni нашли применение в разных областях от медицины до машиностроения. Они применяются в деталях, работающих при температурах от -200 до +120°C. Сплавы из никелида титана имеют лучшую биосовместимость к живому организму, степень восстановления формы и коррозионную стойкость по сравнению с медными сплавами. Однако есть задачи, в которых необходимо применить сплавы с ЭПФ при более высоких температурах 250-400°C. Это решается путем дополнительного легирования никелида титана не дешевыми элементами Au, Pd и Pt, что ведет к существенному удорожанию изделий. Создание более дешевых функциональных материалов по сравнению с существующими аналогами играет большую роль в современной экономике.

В сплавах системы Ni-Al температура мартенситного превращения варьируется в широких пределах от -180 до +500 °C за счет изменения концентрации никеля. Сплавы обладают хорошей жаростойкостью, и это представляет возможность для получения на их основе материалов, обладающих высокотемпературным эффектом памяти формы (ВТЭПФ). К тому же, в их состав не входят дорогие легирующие элементы, что может дать им конкурентное преимущество по отношению к сплавам Ti-Ni-Au, Ti-Ni-Pd и Ti-Ni-Pt.

Замещение половины Ni кобальтом в мартенситных сплавах системы Ni-Al переводит их из парамагнитного в ферромагнитное состояние с сохранением эффекта тер-

моупругости. Сплавы Co-Ni-Al рассматриваются в качестве возможного аналога сплава Ni₂MnGa, который под действием внешнего магнитного поля значительно изменяет свою форму за счет переориентации двойников в мартенсите (при этом обратимая деформация монокристаллов может достигать 6 %). Однако исследователи не исключают возможность получения такого эффекта и на поликристаллических образцах. Полагают, что для этого необходимо создать текстурованное состояние с преимущественной ориентировкой.

Диссертация А.И. Валиуллина посвящена изучению возможности создания микрокристаллического состояния, влияния измельчения зерна и дополнительного легирования на структурные и фазовые превращения и характеристики эффекта памяти формы в сплавах на основе системы Ni-Al, поэтому актуальность темы в научном и прикладном отношении по вышеуказанным причинам не вызывает сомнения.

ДОСТОВЕРНОСТЬ, НОВИЗНА И ОБОСНОВАННОСТЬ НАУЧНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ

Новизна результатов заключается в том, что на основе систематически и детально изученных особенностей физических свойств мелкозернистых сплавов на основе систем Ni-Al, Ni-Al-X (X = Co, Cr, Si) и Co-Ni-Al с термоупругим мартенситным превращением, полученных методом быстрой закалки из расплава, в диссертации:

- Определены температурно-временные интервалы распада мелкозернистых быстро закристаллизованных, пересыщенных никелем микрокристаллических β -сплавов на основе моноалюминида никеля в мартенситном и аустенитном состояниях. Построены диаграммы начала распада L₁₀ – мартенсита и ревертированного B₂ – аустенита мелкозернистых быстрозакалённых из расплава (БЗР) сплавов Ni₆₅Al₃₅ и Ni₅₆Al₃₄Co₁₀ (ат.-%), что позволило обоснованно выбрать режимы стабилизирующего отпуска сплавов с новыми функциональными свойствами;
- Показано, что легирование кобальтом сплавов на основе системы Ni-Al существенно снижает степень распада как мартенсита, так и аустенита с образованием фазы типа A₅B₃ (Ni₅Al₃), а также приводит к полному подавлению распада аустенита с образованием метастабильной фазы типа A₂B (Ni₂Al);
- Показано, что ленты БЗР сплавов толщиной ~30 мкм (Ni₆₄Al₃₆, Ni₆₅Al₃₅ и Ni₆₄Al₃₂Cr₄ ат.-%) обладают более высокой пластичностью (~2-4 %) по сравнению с обычным крупнокристаллическим состоянием (фольга толщиной ~ 70 мкм, изготовленная из литого образца, разрушается по границам зерен при деформации, равной ~ 0,5 %.). Одной из причин повышенной пластичности может быть на 3 порядка меньший размер зерна БЗР сплавов, что обеспечивает, в частности, меньшую приграничную концентрацию примесей.

СТЕПЕНЬ ДОСТОВЕРНОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Достоверность полученных результатов обеспечена воспроизводимостью результатов на большом числе сплавов и их согласием с имеющимися в литературе представлениями о формировании структуры сплавов с эффектом памяти формы, полученными с использованием совокупности современных взаимодополняющих методов и оборудования для металлофизического исследования (просвечивающей электронной микроскопии, оптической микроскопии, а также резистометрических и магнитных исследований), что повышает степень надёжности сделанных оценок и выводов. Проанализированы и оценены возможные погрешности измерения физических свойств сплавов.

ЦЕННОСТЬ ДЛЯ НАУКИ И ПРАКТИКИ

В качестве наиболее важных результатов, определяющих научно-практическую ценность работы, служат показанная возможность увеличить пластичность БЗР сплавов $Ni_{64}Al_{36}$, $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ до 2-4 % путём измельчения зерна до микрокристаллического состояния, а также экспериментально обоснованные перспективные пути стабилизации обратимости высокотемпературного МП в β -сплавах на основе мономинида никеля.

Самостоятельную значимость имеют установленные закономерности образования фаз типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) и A_2B (Ni_2Al) в микрокристаллических β -сплавах Ni-Al и определение влияние этого распада на обратимость и критические температуры термоупругого мартенситного превращения, что позволяет выбрать режимы термической обработки для создания быстрозакристаллизованных сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы.

Предложены и экспериментально обоснованы принципы создания перспективных функциональных сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы на основе системы Ni-Al-Co.

Результаты диссертации используются в Институте новых материалов и технологий Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина при чтении лекционных курсов и проведении практических занятий магистров по дисциплинам «Современные материалы и методы их получения», «Наноматериалы и нанотехнологии» по направлениям подготовки 150100 – «Материаловедение и технология новых материалов» и 150400 – «Металлургия».

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ РАБОТЫ

Работа состоит из пяти глав. В *первой главе* на основе классических и современных литературных данных проанализированы существующие представления о структурных основах выбора, свойствах и недостатках сплавов на основе систем Ni-Al и Co-Ni-Al с обратимыми термоупругими мартенситными превращениями. Обстоятельный критический литературный обзор позволил автору обоснованно сформулировать задачи исследования.

Во *второй главе* рассмотрены научно обоснованные составы трёх групп экспериментальных сплавов и описаны современные способы получения чистых сплавов и образцов для исследования, взаимодополняющие экспериментальные методы исследования и обработки результатов. Каждая группа сплавов на основе базовой системы Ni-Al, как двойных, так и модельных, легированных третьим элементом, имеет научное обоснование пределов легирования и аргументирована, исходя из влияния на тот или иной структурный параметр, определяющий функциональное назначение данной группы сплавов.

Заслуживает быть отмеченным использование современных методов получения сплавов (тройной электродуговой переплав, спиннингование расплава в вакуумированной камере на вращающемся стальном барабане) и применение оригинальных лабораторных установок для резистометрических и магнитных исследований, разработанных и изготовленных в том числе и с участием автора.

В самой большой по объёму и значимой по содержанию *третьей главе* описаны результаты исследования быстро закристаллизованных из расплава (БЗР) сплавов мономинида никеля, образующие β -твердые растворы замещения с B2-решёткой на основе систем Ni-Al, Ni-Al-X (X = Co, Cr, Si). К наиболее существенным результатам для совершенствования сплавов с ЭПФ относится повышение пластичности быстро закристаллизованных из расплава ленточных образцов сплавов в микрокристаллическом со-

стоянии. Кроме того, в результате трудоёмких опытов при максимальном использовании метода измерения электросопротивления с поддержкой электронно-микроскопического структурного анализа установлен состав сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$, который можно предложить в качестве функционального сплава со стабильным высокотемпературным эффектом памяти формы.

Показано, что когда температура начала обратного МП выше $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, то при небольших скоростях нагрева происходит старение мартенсита с выделением частиц фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3). Это приводит к повышению температурного интервала обратного МП $\text{L1}_0 \rightarrow \text{B2}$ (выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) и увеличивает гистерезис мартенситных превращений. С другой стороны, определены режимы термической обработки сплавов, включающие предварительное старение B2 -аустенита БЗР сплавов Ni-Al при $400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, что приводит к выделению фазы типа A_2B (Ni-Al) в сплаве $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{39}$ или фазы типа $\text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$ в сплаве $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ и способствует сохранению малого гистерезиса обратимых $\text{L1}_0 \leftrightarrow \text{B2}$ превращений ($\sim 30\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$) в состаренном состоянии. Показано, что легирование кобальтом БЗР сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ существенно повышает устойчивость к диффузионно-контролируемому распаду как мартенсита, так и аустенита с образованием наночастиц фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3), а также вызывает полное подавление распада аустенита с образованием метастабильной фазы типа Ni_2Al . Предложены и экспериментально обоснованы принципы создания перспективных функциональных сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы на основе Ni-Al, включающие легирование третьим элементом (например, кобальтом), создание однофазной микрокристаллической структуры и кратковременный стабилизирующий отжиг в низкотемпературной аустенитной области. К числу достоинств работы относится визуально продемонстрированная автором возможность проявления эффекта памяти формы на ленточных БЗР образцах.

В четвёртой главе описаны результаты построения диаграммы начала изотермического распада L1_0 – мартенсита и ревертированного B2 – аустенита БЗР сплавов $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ и $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$, что позволило найти температурно-временные интервалы процессов распада L1_0 и B2 фаз и определить влияние этого распада на обратимость и критические температуры термоупругого мартенситного превращения. С помощью пошаговой резистометрии в сочетании с электронно-микроскопическим контролем обнаружены 4 стадии распада пересыщенного никелем β -твёрдого раствора. Полученные диаграммы распада можно использовать при выборе режима термической обработки для создания БЗР сплавов с ВТЭПФ на основе Ni -A1.

Результаты исследования структуры и магнитных свойств сплавов системы Co-Ni-Al с ферромагнитным термоупругим мартенситным превращением рассмотрены в пятой главе. Экспериментально найдены составы ферромагнитных БЗР сплавов, испытывающих термоупругое мартенситное превращение при температуре $T > 273\text{ }^{\circ}\text{C}$. Установлена зависимость температуры мартенситного превращения и температуры перехода из ферро- в парамагнитное состояние от состава быстрозакристаллизованных сплавов системы Co-Ni-Al. Показано, что изменение размеров ферромагнитных образцов в магнитном поле мало и сопоставимо с величиной магнитострикции.

Текст работы содержит ссылки на использованные для сравнения источники, в которых опубликованы отдельные результаты по изучению фазовых превращений в сплавах на основе систем Ni -A1 и Co-Ni-Al с эффектом памяти формы.

Результаты работы прошли широкую апробацию на ряде известных международных и российских конференциях и семинарах.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО РАБОТЕ

1. В работе обнаружено сильное аномальное влияние никеля в сплавах системы Co-Ni-Al, а также кобальта на температуру прямого мартенситного превращения (повышение концентрации никеля на 1 % при постоянном содержании Со сдвигает начало мартенситного превращения вверх на 110 °С, а кобальт, наоборот, снижает по сравнению с железными сплавами), а температура начала распада пересыщенного β -твёрдого раствора – наоборот снижается, однако автор ограничивается констатацией этих фактов, не приводя металлофизической трактовки этого явления.
2. В работе показано, что максимально негативное влияние на обратимость мартенситного превращения оказывает образование наночастиц фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3), выделяющихся на границах микродвойников мартенсита в результате старения при нагреве, однако не сделано попытки описать морфологию, структуру и размеры частиц и причины их тормозящего влияния на кристаллографическую обратимость мартенситного превращения.
3. К сожалению, не рассмотрены технические и научные проблемы, которые должны быть преодолены для практического внедрения рассмотренных сплавов с эффектом памяти формы и предположительные области их использования.
4. Наличие в работе досадных грамматических и стилистических ошибок и опечаток, отмеченных по тексту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В свете полученных результатов выполненная работа соответствует поставленным целям и задачам – показана возможность создания микрокристаллического состояния в быстро закристаллизованных сплавах на основе системы Ni-Al дополнительным легированием и высокотемпературным эффектом памяти формы, поэтому актуальность темы в научном и прикладном отношениях не вызывает сомнения.

Указанные замечания имеют детализирующий, частный характер и не снижают общей высокой оценки научного уровня этой методически изобретательно поставленной работы, убедительной по результатам, получившим современную трактовку. Диссертационная работа является завершённым фундаментально-прикладным исследованием по так называемым интеллектуальным материалам перспективного класса на основе систем Ni-Al и Co-Ni-Al с термоупругим мартенситом и эффектом памяти формы, обладающим микрокристаллической структурой для широкого диапазона применения по температуре, в частности, при повышенных температурах.

В диссертации установлена взаимосвязь химического состава материала и технологией его обработки с физико-механическими и функциональными свойствами, поэтому работа соответствует требованиям предъявляемым к диссертациям по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов. Научные результаты работы вносят вклад в теорию легирования, технологию получения и термической обра-

ботки сплавов с эффектом памяти формы, расширяя представления о возможностях направленного регулирования состава, структуры и комплекса физико-механических свойств, что дает основание считать диссертационную работу отвечающей требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автора - А.И. Валиуллина - заслуживающим присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов.

Автореферат и значительное количество публикаций в рецензируемых журналах соответствуют и с исчерпывающей полнотой отражают основные положения диссертации.

Официальный оппонент, профессор кафедры металловедения
Уральского федерального университета
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
профессор, доктор технических наук

07.06.2017

Филиппов Михаил Александрович

Адрес: 620062, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 101, кв. 8; тел.: 8-912-252-43-42
e-mail: Filma1936@mail.ru

Подпись М.А.Филиппова заверяю



Сведения об официальном оппоненте по диссертации ВАЛИУЛЛИНА А. И.

**«ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В
БЫСТРОЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ
СИСТЕМЫ NI-AL»,**

- Филиппов Михаил Александрович;
- профессор, доктор технических наук;
- специальность, по которой защищена докторская диссертация – 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов;
- ФГАОУ «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; адрес: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19; 8 (800) 100-50-44
- профессор-консультант кафедры металловедения Института новых материалов и технологий Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина;
- список печатных работ за последние 5 лет по теме диссертации:

1. **Филиппов М.А.**, Гервасьев М.А., Плотников Г.Н., Жилин А.С., Никифорова С.М. Формирование структуры износостойких сталей 150ХНМ и Х12МФЛ при закалке // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015, № 11. С. 5-9.
2. Коробов Ю.С., **Филиппов М.А.**, Вопнерук А.А., Легчило В.В. Формирование структуры и свойства жаростойких никелевых покрытий, нанесённых на медный сплав сверхзвуковым газовоздушным напылением // Цветные металлы. 2015. Т. 875. № 112. С. 62-67.
3. Грачёв С.В., **Филиппов М.А.**, Черменский В.И., и др. Тепловые свойства и структура литейных суперинварных сплавов после двухступенчатого отжига // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013, № 3. С. 10-13.
4. Бердников Ант. А., **Филиппов М.А.**, Бердников А. А., Хадыев М.С., Гаранов Н.Е. Фазовый состав, структура и упрочнение стали У10 при плазменной поверхностной закалке // Упрочняющие технологии и покрытия 2016. Т. 134. № 2. С. 131-134.
5. **Филиппов М.А.**, Гервасьев М.А., Худорожкова Ю.В., Легчило В.В. Влияние температуры закалки на фазовый состав, структуру и износостойкость стали 150ХНМ // Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. 2013, № 11. С. 55-58.

Монографии:

1. **Филиппов М.А.**, Косицына И.И., Гервасьев М.А. Упрочнение и защита поверхности металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 233 с.

Учебные пособия:

1. Бараз В.Р., **Филиппов М.А.**, Гервасьев М.А. Назначение и выбор материалов. Екатеринбург: УрФУ, 2016. 167 с.
2. Бараз В.Р., **Филиппов М.А.** Физические основы пластической деформации. Екатеринбург: УрФУ, 2017. 192 с.

Учёный секретарь Учёного совета УрФУ

Морозова В.А.

Официальный оппонент *07.06.2017.*
Филиппов М.А.
Адрес: 620062, г. Екатеринбург, пр. Челюскинцев, 101 кв. 8; тел. 8-912-252-43-42
e-mail: Filma1936@mail.ru