

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Белослудцевой Елены Сергеевны “Микроструктура, термоупругие мартенситные превращения и свойства В2 сплавов на основе Ni-Mn”, представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Актуальность темы. Диссертационная работа Белослудцевой Е.С. посвящена одному из направлений физического материаловедения и физики твердого тела – разработке фундаментальных основ создания сплавов с высокообратимым термоупругим превращением. Наличие термоупругого мартенситного превращения обеспечивает целый ряд важных для практического применения физических свойств таких как сверхупругость и эффект памяти формы. Характеристики и механизмы термоупругого превращения, кристаллография и особенности мартенситных фаз, а также двойникования, как основного процесса аккомодации напряжений при обратимых мартенситных превращениях – все это является предметом современных исследований в области разработок этих функциональных материалов. Сплавы на основе Ni-Mn представляют перспективный класс с термо- и магнитоуправляемым эффектом памяти формы, работающий при повышенных температурах. Работы, выполненные за последние десятилетия, показали существенную роль легирования в создании наиболее эффективных сплавов с эффектами памяти формы на основе В2-NiMn. Фундаментальный интерес в этом случае представляет системное изучение влияния легирования третьим, как правило, не изовалентным металлом, на структурно-фазовые превращения, характеристики и степень обратимости мартенситного перехода, кристаллографические особенности и микроструктуру мартенсита. Тема и задачи диссертационной работы Белослудцевой Е.С. полностью соответствуют этому направлению современных исследований в области физического материаловедения сплавов с высокообратимым термоупругим превращением, что и определяет ее высокую актуальность.

Структура и содержание диссертации, подтверждение публикаций автора.

Диссертационная работа Белослудцевой Е.С. состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы. Материал диссертации хорошо апробирован, представлен на многих конференциях и в 10 публикациях, из них 8 публикаций в рецензируемых российских журналах, включенных в список ВАК.

В первой главе диссертации приведен литературный обзор, в котором рассмотрены общие представления о мартенситных превращениях, в том

числе и термоупругих, их кристаллоструктурных особенностях и механизмах. Уделено внимание данным по механическим свойствам сплавов с эффектами памяти формы. Подробно описаны имеющиеся результаты по предмартенситным явлениям и их интерпретация. Детально рассмотрены имеющиеся в литературе данные по мартенситным и магнитным превращениям в сплавах на основе Ni-Mn, бинарным и легированным, которые представляют класс материалов с термо- и магнитоуправляемым эффектом памяти формы. Описаны основные структурные типы мартенсита в этих сплавах. Сформулирована основная задача исследований – выяснение влияния отклонения от квазибинарной стехиометрии $Ni_{50}Mn_{50-x}Me_x$ при легировании третьим неизовалентным компонентом Me - Ti, Al, Ga на концентрационные и температурные зависимости структурно-фазовых превращений, микроструктурные и кристаллографические особенности мартенситных фаз.

Во второй главе приведены условия получения легированных квазибинарных сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Me_x$, где Me- Ti, Al, Ga. Кратко описаны использованные структурные дифракционные и микроскопические методы изучения сплавов, среди них рентгенофазовый анализ, электронная дифракция и дифракция обратно-отраженных электронов, сканирующая, и просвечивающая электронная микроскопия, в том числе высокоразрешающая. Перечислены методики исследования физических и механических свойств - магнитной восприимчивости, электросопротивления и микротвердости.

Третья глава посвящена особенностям мартенситных превращений в сплавах эквиатомного состава $Ni_{50}Mn_{50}$ и близкого к эквиатомному $Ni_{49}Mn_{51}$. Методами резистометрии, дилатометрии и рентгенофазовыми экспериментами *in situ* определены критические температуры (M_s , M_f , A_s , A_f), объемный эффект и величина двойникового сдвига мартенситного превращения $B2 \leftrightarrow L1_0$ в сплавах. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлена морфология мартенсита в виде попарно- и внутренне двойникованных по плоскостям типа $\{111\}_{L1_0}$ пластин, что отвечает ориентационному соотношению близкому к Бейновскому, $\{001\}_{B2} || (001)_{L1_0}$, $\langle 110 \rangle_{B2} || \langle 100 \rangle_{L1_0}$. По результатам анализа морфологических и кристалло-геометрических характеристик мартенсита в сплавах $Ni_{50}Mn_{50}$ и $Ni_{49}Mn_{51}$, испытавших различные режимы термообработки, впервые сделано заключение о высокообратимом термоупругом характере превращения $B2 \leftrightarrow L1_0$ в этих сплавах.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния легирования титаном на особенности структуры и возможность термоупругого мартенситного превращения (ТМП) в квазибинарных сплавах $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ ($0 < x < 30$ ат.%). По результатам резистометрии и рентгенофазового

анализа определены концентрационные интервалы образования, типы (L_{10} , $10M$) и структурные параметры мартенситных фаз, впервые построена обобщенная диаграмма прямых и обратных мартенситных превращений в сплавах $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции обратно-отраженных электронов (ДОРЭ) показали, что мартенситная фаза образует пакеты внутренне-двойникованных пластин с плоскостью двойникования $\{111\}_{L_{10}}$. Мартенситные превращения охарактеризованы как высокообратимые. Для составов с содержанием титана выше 15% впервые установлено явление распада с выделением тройных длинно-периодных фаз, упорядоченных по типу 4Н и обогащенных никелем. В B_2 -аустенитной фазе обнаружено интенсивное диффузное рассеяние, связанное с предмартенситным состоянием и описываемое скоррелированными атомными смещениями в плоскостях типа $(101)_{B_2}$.

Пятая глава посвящена изучению влияния легирования алюминием на структурно-фазовые превращения и микроструктурные характеристики мартенситных фаз в квазибинарных сплавах $Ni_{50}Mn_{50-x}Al_x$ ($0 < x < 25$ ат.%). С использованием резистометрии, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, в том числе высокоразрешающей, определены температурные и концентрационные интервалы образования различных типов мартенситных (L_{10} , $14M$, $10M$) и аустенитных (L_{12} , B_2) фаз. Оценена микротвердость сплавов. На основании собственных и литературных данных построена обобщенная диаграмма прямых и обратных термоупругих мартенситных превращений для сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Al_x$ ($0 < x < 30$ ат.%). Просвечивающая электронная микроскопия установила попарное- и внутреннее двойникование пластинчатых кристаллов мартенсита (L_{10} и $14M$) по плоскостям, близким к $(110)_{B_2}$. Анализ ориентаций по ДОРЭ-изображениям позволил определить углы разориентации решеток двойникованных пластин, которые близки к 90 градусам. Предполагается, что система двойникового сдвига наследует мягкую моду $\{110\} < 1-10 >$ аустениной фазы.

В шестой главе рассмотрены результаты, касающиеся структурно-фазовых превращений в квазибинарных сплавах $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($19 < x < 25$ ат.%). По данным магнитной восприимчивости, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии *in situ* определены температуры прямых и обратных мартенситных превращений, типы (L_{10} , $14M$, $10M$) и структурные параметры мартенситных фаз. Как и для сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Al_x$ и $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$, продемонстрирована взаимосвязь величины температурного гистерезиса прямого и обратного мартенситного превращения и концентрации легирующего компонента. Используя свои и литературные данные, автор построил обобщенную диаграмму фазовых превращений в

системе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$. Методом ДОРЭ исследованы спектры разориентации решеток мартенсита в попарно-двойникованных кристаллах с плоскостями двойникования, близкими к $(110)_{\text{B}_2}$.

В седьмой главе проведен анализ кристаллоструктурных особенностей механизма мартенситных превращений в легированных сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Me}_x$, где Me – Ti, Al, Ga. На основании полученных в работе данных по коротковолновому диффузному рассеянию (в виде тяжелой типа $\langle 110 \rangle_{\text{B}_2}^*$ и $\langle 112 \rangle_{\text{B}_2}^*$) в аустенитных B2-фазах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Me}_x$, автор развивает представления о ближнем порядке типа волн атомных смещений и промежуточных структурах сдвига как о предпереходных стадиях мартенситных превращений в системах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Me}_x$ (Me – Ti, Al, Ga). В рамках строгих ориентационных соотношений Нишиямы $(011)_{\text{B}_2} // (111)_{2\text{M}}$ и $[0-11]_{\text{B}_2} \parallel \langle -211 \rangle_{2\text{M}}$ предложена схема однородного сдвига $(011)\langle 0-11 \rangle_{\text{B}_2}$ (или $(111)\langle -211 \rangle_{\text{ГЦТ}}$) для образования пакетов попарно-двойникованных кристаллов тетрагонального мартенсита в сплавах на основе Mn-Ni.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций.

Положения и выводы диссертации базируются на современных представлениях, структурных методиках и методах измерения физических свойств, используемых автором для изучения квазибинарных легированных сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Me}_x$ (Me – Ti, Al, Ga). Это касается, прежде всего, основного комплекса методик, которые были применены для структурно-аналитического исследования сплавов, включающего просвечивающую электронную микроскопию, в том числе высокоразрешающую и эксперименты *in situ*, сканирующую электронную микроскопию в комплексе с дифракцией обратно-отраженных электронов, позволяющую определять разориентации кристаллических решеток с погрешностью не хуже 0.5 градусов. Представленные экспериментальные данные (электронно-микроскопические изображения, микродифракционные картины, изображения дифракции обратно-отраженных электронов) имеют хорошее качество. Основные положения и выводы, в основном, согласуются с ранее полученными и опубликованными данными.

Диссертант, в целом корректно, применяет принятую терминологию при интерпретации и анализе экспериментальных данных, владеет литературой (список литературных источников содержит 150 ссылок).

Научная новизна результатов.

В работе получен ряд новых результатов.

1. Авторы впервые показали, что в сплавах с составами эквиатомным $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и близким к эквиатомному $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ реализуется высокообратимое мартенситное превращение $\text{B}_2 \leftrightarrow \text{L}_{10}$ с уменьшением объема при охлаждении (при Ms – минус 0.75%, при Mf – минус 1.7%)

и полным его восстановлением при нагреве. Методом дилатометрии и резистометрии определены температуры прямого и обратного мартенситного превращения: для $Ni_{50}Mn_{50}$ – $M_s=970K$, $M_f=920K$, $A_s=970K$, $A_f=1020K$ и для $Ni_{49}Mn_{51}$ – $M_s=940K$, $M_f=930K$, $A_s=990K$, $A_f=1000K$.

2. Для квазибинарных сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ ($x < 30$ ат%), $Ni_{50}Mn_{50-x}Al_x$ ($x < 25$ ат%), $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($19 < x < 25$ ат.%) определены критические температуры прямых и обратных мартенситных превращений, построены обобщенные фазовые диаграммы. Выяснено влияние легирования неизовалентными металлами: титаном и алюминием (галлием). Установлено, что для квазибинарных сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ граница стабильности мартенсита типа $L1_0$ смещена в сторону больших электронных концентраций ($e/a \sim 8.35$) по сравнению с системами $Ni_{50}Mn_{50-x}Al_x$ и $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($e/a \sim 8.0$), а область стабильности длиннопериодного мартенсита существенно меньше: $8.35 < e/a < 8.2$ ($Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$) и $8.0 < e/a < 7.6$ ($Ni_{50}Mn_{50-x}Al_x$ и $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$).
3. Показано, что для всех мартенсит-содержащих легированных сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Me_x$ ($Me - Ti, Al, Ga$) микроструктура мартенсита характеризуется пакетами тонких пластинчатых и внутренне-двойникованных кристаллов с плоскостями габитусов по $(011)_{B2} || (111)_{L10}$. Сделано заключение, что двойникующий сдвиг по $(111) \langle -211 \rangle_{ГЦТ}$ наследует мягкую моду $(011) \langle 0-11 \rangle_{B2}$, а мартенситные превращения имеют высокообратимый характер.
4. На основании анализа диффузного рассеяния предмартенситное состояние аустенитной $B2$ -фазы исследованных сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Me_x$ ($Me - Ti, Al, Ga$) описано ближним порядком атомных сдвиговых смещений по системе $(110) \langle 1-10 \rangle_{B2}$.
5. Впервые установлено, что в отличие от систем $Ni_{50}Mn_{50-x}Al_x$ и $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ в сплавах $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ для концентраций титана выше 15 ат.% происходит распад с выделением упорядоченных длиннопериодных фаз, обогащенных никелем.

Научная и практическая значимость работы

В работе выполнено системное исследование структурно-фазовых превращений для квазибинарных сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Me_x$ ($x < 30$ ат.%) при допировании неизовалентными компонентами: титаном и алюминием (галлием). Все сплавы исследованы комплексом современных структурных методик в сочетании с измерениями структурно-чувствительных физических свойств. В результате построены обобщенные фазовые диаграммы, включающие данные о высокообратимых мартенситных превращениях, получен

обширный материал о микроструктурных особенностях мартенсита в зависимости от легирования третьим компонентом. Все это определяет научную и практическую значимость работы для развития фундаментальных основ создания функциональных сплавов с эффектами памяти формы в области повышенных температур.

Несомненный методический интерес в работе представляет использование для исследования морфологии и особенностей двойниковой структуры мартенситных фаз, наряду с просвечивающей электронной микроскопией, метода дифракции обратно-отраженных электронов (ДОРЭ) и ДОРЭ-микроарт ориентировки мартенсита, обладающих более высокой точностью в определении кристаллографических разориентировок.

Полученные экспериментальные результаты по влиянию легирования (титаном, алюминием и галлием) на концентрационные области образования различных типов мартенсита могут инициировать проведение теоретических исследований по стабильности мартенситных фаз.

Замечания по диссертации в целом.

1. В главе 3 диссертант делает заключение о высокообратимом термоупругом характере мартенситного превращения в сплаве эквиатомного состава NiMn. Хотелось бы, чтобы автор прокомментировал этот вывод с точки зрения результатов ранней работы Adashi и Wayman (Metal Trans. 1985, V.16a, 1567), где утверждалось, что эффект памяти формы не может быть реализован. Основанием для этого вывода был обнаруженный эффект отпуска мартенсита при отжиге.
2. Вызывает вопрос характеристика B2-упорядочения в тройных квазибинарных сплавах Ni-Mn-Me(Ti,Al,Ga) как сверхструктуры “особого типа” (заключение, стр.154). Каков смысл этого утверждения?
3. Из ДОРЭ-изображений видно, что особенности двойниковогоания внутри мартенситных пластин различаются для систем Ni-Mn-Ti и Ni-Mn-Al. В выводах этот интересный факт не отмечен. Может ли автор обсудить, с чем этот эффект связан. Играет ли здесь роль тип мартенсита (2M, 10 M или 14M)?
4. На обобщенных фазовых диаграммах мартенситных превращений 5.3 и 6.3, а также в таблице 6.1 следовало бы отметить отдельно авторские данные и результаты чужих работ.
5. Есть замечания по представлению некоторых электронно-дифракционных и FFT-картин. Для лучшего понимания результатов на рисунке 3.6.г нужно было бы нанести след плоскости двойниковогоания, на рисунке 4.9 указать двойниковые рефлексy и проиндицировать электронограммы в одном базисе (например, только в ГЦТ), на рисунке 4.15 отдельно отметить рефлексy 4H и B2 структур, на рисунке 4.20 отметить рефлексy $Ni_3(Mn,Ti)$

фазы. Направления на электронограммах указаны без знака обратной решетки. На FFT-картинах (рис. 5.9) отсутствуют индексы.

6. Можно сделать ряд замечаний редакторского характера. В диссертационной работе предпочтительно использование строгого научного языка, принятых и ясных формулировок, поэтому смущают встречающиеся, в основном, в литературном обзоре, неудачные фразы, например: “Конкретные проявления деформации, как реакции твердого тела на механическое воздействие, определяют поведение решетки под влиянием напряжения, давления и температуры” (стр.26) или “Основное свойство металлических фаз - атомный порядок” (стр.36). В тексте есть достаточно много ошибок (например, на стр.33,35,40,122, таблица 3.1) и опечаток, например, -“плоскость сдвига (001)B2” вместо “(011)B2” на рис. 1.18 и 7.1, “Ni₂(Mn,Ti)” вместо “Ni₃(Mn,Ti)” на странице 94, “As” вместо “Af” на рисунке 5.3, на рисунке 1.9 потеряны электронограмма и схема.

Общая оценка диссертационной работы

Отмеченные замечания не снижают общего хорошего впечатления от работы. Диссертация Белослудцевой Е.С. является законченной научно-квалификационной работой, ее результаты несомненно представляют интерес для развития фундаментальных основ создания функциональных сплавов с эффектами памяти формы. В диссертации представлен обширный экспериментальный материал, она хорошо оформлена, содержит большое количество иллюстраций, в каждой главе есть краткое введение и выводы. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа отвечает паспорту специальности физика конденсированного состояния и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Белослудцева Елена Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент
Доктор химических наук
Шалаева Елизавета Викторовна

Подпись официального оппонента заверяю
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН,
д.х.н. Денисова Т.А.

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ
кандидатской диссертации Е.С. Белослудцевой
«Микроструктура, термоупругие мартенситные превращения и свойства В2 сплавов на
основе системы Ni-Mn»

Шалаева Елизавета Викторовна;
доктор химических наук;
химические науки, специальность 02.00.21- химия твердого тела;
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела
УрО РАН
почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, Первомайская, 91;
тел.: Телефон: (343) 374-5219;
Ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им.
профессора А.Л. Ивановского;

Список

основных публикаций официального оппонента в рецензируемых научных изданиях за
последние 5 лет в сфере исследований, которым посвящена диссертация:

1. E.V. Shalaeva, N.I. Medvedeva, FIRST-PRINCIPLES STUDY of the EFFECT of IRON on the CRYSTAL STRUCTURE, STABILITY and CHEMICAL BONDING in the β -BASED AlCu ORDERED η_2 -PHASE and the PRETRANSITION STATE of a SOLID SOLUTION // Philosophical Magazine B 92 (2012) 1649 – 1662.
2. Шалаева Е.В., А.Ф. Прекул, В.В. Хиллер, С.З. Назарова, Планарные дефекты икосаэдрической фазы в кристаллообразующих сплавах Al-Cu-Fe // Физика твердого тела 54 (2012) 657 – 665.
3. Е.В. Шалаева, Ю.В. Чернышев, Е.О. Смирнова, С.В. Смирнов, Ламельная структура и наномеханические свойства квазикристаллических сплавов Al-Cu-Fe // Физика твердого тела 55 (2013) 2095-2104.
4. E.V. Shalaeva, A.F. Prekel, N.I. Shchegolikhina, N.I. Medvedeva, CURIE TEMPERATURE and DENSITY of STATES at the FERMI LEVEL for Al-Cu-Fe PHASES: β -SOLID SOLUTION-APPROXIMANT- ICOSAHEDRAL QUASICRYSTALS // Acta Physica Polonica A 126 (2014) 572-576.
5. E.V. Shalaeva, N.I. Medvedeva, A.F. Prekul, E.O. Smirnova, S.V. Smirnov, N.I. Shchegolikhina, I.O. Selyanin, Ordering effect on the mechanical, electronic and magnetic properties of the β -BASED non-canonical approximant phases β -Al₅₀Cu₃₃Fe₁₇, η -Al₅₀Cu₄₄Fe₆, φ - Al_{47.5}Cu_{49.5}Fe₃ // Philosophical Magazine B 97 (2017) 1024 – 1046.

Подпись

/Шалаева Е.В./

Ученый секретарь
ИХТТ УрО РАН

/д.х.н. Денисова Т.А./

Дата 29 ноября 2017г.