

Министерство образования и науки
Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»

Комсомольский проспект, д.29
г.Пермь, 614990
тел. (342) 219-80-67

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям

ФГБОУ ВО «ПНИПУ»

профессор доктор технических наук

В.Н. Коротаев

М.П.

«25» мая 2017 г.

Отзыв

ведущей организации о диссертационной работе **Валиуллина Андрея Илдаровича «Фазовые превращения и эффект памяти формы в быстро-закристаллизованных мелкозернистых сплавах на основе системы Ni-Al»,** представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

Диссертационная работа Валиуллина А.И. является экспериментальной работой направленной на изучение влияние легирования и измельчения зерна до мелкозернистого состояния на структурные и фазовые превращения в сплавах на основе моноалюминида никеля и связанные с ними эффекты памяти формы (ЭПФ).

Актуальность темы диссертации.

Температура термоупругого мартенситного превращения (МП) в сплавах на основе Ni-Al варьируется от -180 до 500 °С за счет изменения содержания никеля. Сплавы обладают хорошей жаростойкостью, и не содержат дорогостоящих элементов. Это дает возможность создания на их основе сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы (ВТЭПФ). Однако, в крупнозернистом состоянии сплавы очень хрупкие. Образование упорядоченных фаз типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) и A_2B (Ni_2Al) в мартенситном и аустенитном состояниях может приводить к потере обратимости МП. Решить проблему охрупчивания этих сплавом возможно за счет измельчения зерна. Путем добавления легирующих

элементов можно повысить пластичность сплавов и повлиять температурно-концентрационную область образования фаз типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) и A_2B (Ni_2Al).

Добавление кобальта в сплавы на основе Ni-Al переводит их из парамагнитного в ферромагнитное состояние с сохранением эффекта памяти формы. Сплавы Co-Ni-Al рассматриваются в качестве возможного аналога сплавов с магнитоуправляемым эффектом памяти формы (сплавы Ni_2MnGa).

Экспериментальное исследование структуры и фазовых превращений функциональных материалов с эффектами памяти формы (ЭПФ) дает обширную информацию об особенностях протекания термоупругих мартенситных превращений сплавов, полученных быстрой закалкой из расплава на основе моноалюминида Ni-Al. При этом исследования проводятся на сплавах, как с крупным, так и мелким зернами. Сложные объекты исследования привели к новым научным результатам.

Рецензируемая работа представляет собой систематическое исследование микрокристаллических сплавов на основе систем Ni-Al, Ni-Al-Me ($Me = Co, Cr, Si$) и Co-Ni-Al, полученных методом спиннингования из жидкого состояния. Микрокристаллические сплавы Ni-Al, Ni-Al-Me, являются малоизученным классом функциональных сплавов с высокотемпературным и магнитоуправляемым ЭПФ. Определение особенностей структуры, фазового состава, температурных интервалов термоупругих МП позволяет разработать принципы создания сплавов с оптимальными параметрами ЭПФ. Таким образом, актуальность работы не вызывает сомнения.

Структура и основное содержание работы

Представляемая работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Первая глава является обзорной, вторая глава посвящена материалам и методикам исследований, четвертая и пятая главы представляют собой изложение оригинальных результатов диссертанта. Диссертация содержит 215 стр., 115 рисунков, 25 таблиц, 1 акт внедрения, список литературы из 128 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены положения на защиту, обоснован выбор исследуемого материала

В первой главе приведены современные представления о структурно-фазовых состояниях сплавов на основе моноалюминиды Ni-Al в зависимости от температуры, состава и приложенного внешнего магнитного поля. Эти представления получены в результате обзора экспериментальных и теоретических работ о структурно-фазовых превращениях в мартенситных сплавах систем Ni-Al и Co-Ni-Al. Эти данные необходимы для понимания процессов перераспределения компонентов в зависимости от термообработки. Проведен анализ данных по влиянию магнитного поля на проявление эффектов памяти формы.

По результатам обзора литературных источников сформулирована цель работы и поставлены задачи, решение которых необходимо для достижения данной цели.

Во второй главе приведены составы сплавов, способы их получения, режимы обработки, методы и режимы приготовления сплавов; описаны методики экспериментальных исследований и обработки результатов. В работе при исследовании были использованы структурные методы (электронно-микроскопия, рентгеноструктурный анализ и световая металлография), изучение в широких температурных интервалах физико-механических свойств (электросопротивление, удельная намагниченность, микротвердость, количественные характеристики ЭПФ) и измерение дилатации во внешних магнитных полях.

В третьей главе приведены оригинальные результаты исследований сплавов на основе моноалюминиды Ni-Al, закаленных из жидкого состояния и литых сплавов, выплавленных традиционным методом. Диссертант использовал разнообразные методы исследования структуры и свойств. При анализе материалов этой главы необходимо отметить важные результаты, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеноструктурного анализа и электросопротивления. Данные ПЭМ дополнены исследованиями по температурным зависимостям электросопротивления. Проведение элек-

тронно-микроскопических исследований на высоком уровне позволило получить интересные данные по фазовому составу, тонкой структуре локального распада и формированию двойникованной структуры.

Особый научный интерес представляет изучение явлений старения в исследуемых сплавах. При нагреве с небольшой скоростью (1-5°C/мин) быстрозакристаллизованных сплавов на основе Ni-Al происходит старение мартенсита с образованием фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$, что приводит к потере обратимости высокотемпературного мартенситного превращения. Однако, предварительное старение в аустенитном состоянии с выделением фаз типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ и $A_2B(Ni_2Al)$ позволяет получить обратимость мартенситного превращения при последующем термоциклировании сплавов.

Изучены фазовые переходы, $B2 \leftrightarrow L1_0$, $B2 \rightarrow B2 + Ni_2Al$, $B2 \rightarrow B2 + Ni_5Al_3$, $L1_0 \rightarrow L1_0 + Ni_5Al_3$ и др.

В работе показано, что в мелкозернистом состоянии исследуемые сплавы обладают хорошей пластичностью, по сравнению с крупнозернистым состоянием.

Разработаны основные принципы создания функциональных сплавов системы Ni-Al с высокотемпературным ЭПФ, включающие в себя:

- дополнительное легирование кобальтом для повышения устойчивости матрицы к распаду с образованием упорядоченных фаз типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ и $A_2B(Ni_2Al)$;
- измельчение зерна, необходимое для повышения пластичности сплавов;
- предварительная термообработка в аустенитном состоянии для создания и стабилизации обратимости мартенситного превращения при заданных температурах проявления ВТЭПФ.

В четвертой главе представлены результаты, на основании которых были построены диаграммы распада закаленного на мартенсит пересыщенного β -твердого раствора Ni-Al. Это позволило автору сделать правомерный вывод о влиянии этого распада на обратимость и критические точки температуры термоупругого мартенситного превращения. Установлено, что устойчивость к рас-

паду трехкомпонентного пересыщенного в мартенситном и аустенитном состояниях сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ значительно выше, чем в двухкомпонентном сплаве $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, и она связана с затруднением образования упорядоченных фаз со стехиометрическими составами Ni_5Al_3 и Ni_2Al при введении кобальта.

В пятой главе представлены оригинальные результаты по подбору химического состава сплавов систем Co-Ni-Al для проявления магнитоуправляемого эффекта памяти формы. Достаточный экспериментальный материал позволяет выбрать составы микрокристаллических сплавов системы Co-Ni-Al с возможным магнитоуправляемым эффектом памяти формы.

В заключении кратко просуммированы основные результаты и выводы работы.

Важное достоинство работы обусловлено:

- 1 – широким набором сплавов;
- 2 – разнообразными методами исследований;
- 3 – большим количеством процессов в исследуемых материалах и большим набором фазовых переходов (упорядочение, распад, мартенситные превращения, растворение фаз, выделение фаз и др.).

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием систематического подхода и современных методов исследования структуры и фазового состава, включая, просвечивающую электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ, световую микроскопию и изучение физических свойств.

Научная и практическая значимость работы

Научная и практическая значимость работы состоит в следующем:

- впервые проведен детальный анализ микроструктуры соединений микрокристаллических сплавов на основе систем Ni-Al, Ni-Al-Me ($Me = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Si}$) и Co-Ni-Al, полученных методом спиннингования из жидкого состояния;

- определены температурно-временные интервалы распада мелкозернистых БЗР сплавов на основе Ni-Al в мартенситном и аустенитном состояниях. Построены диаграммы начала распада $L1_0$ – мартенсита и ревертированного B2 – аустенита мелкозернистых БЗР сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ (ат. %), что позволило обосновано выбрать режимы стабилизирующего отжига сплавов с новыми функциональными свойствами;

- показано, что легирование кобальтом Ni-Al существенно снижает степень распада как мартенсита, так и аустенита с образованием фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3), а также приводит к полному подавлению распада аустенита с образованием метастабильной фазы типа A_2B (Ni_2Al);

- обнаружено, что получение микрокристаллического состояния приводит к увеличению пластичности в БЗР сплавах $Ni_{65}Al_{35}$, $Ni_{64}Al_{36}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$;

- предложены, и экспериментально обоснованы перспективные пути стабилизации обратимости высокотемпературного МП в сплавах на основе моноалюминиды никеля;

- автором получен патент Российской Федерации на сплав с высокотемпературным эффектом памяти формы и способ его термической обработки.

Замечание по работе.

1. В работе представлены количественные характеристики восстановления формы от величины деформации изгибом БЗР-сплавов только в табличном виде. Хотелось бы увидеть результаты этих испытаний в виде графиков.

2. Количественные характеристики восстановления формы от величины деформации изгибом (глава 3) выполнены на сплавах в исходном состоянии после БЗР. Интерес представляют подобные данные в БЗР-сплавах после предварительного старения в аустенитном состоянии.

3. В работе для идентификации фаз широко использован комплекс просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Однако при исследовании выделений упорядоченных фаз типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) и A_2B (Ni_2Al) использована только электронная микроскопия. Почему?

Заключение

Высказанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации в целом, ее научной и практической значимости. По мнению ведущей организации, диссертационная работа Валиуллина Андрея Илдаровича представляет собой цельное и законченное исследование. Работа написана хорошим языком. Она выполнена в известной научной школе и представляет собой дальнейшее развитие работ по интерметаллическим соединениям. Полученные результаты вносят существенный вклад в решение проблем создания функциональных материалов использованием алюминидов никеля, способствуют лучшему пониманию процессов протекания фазовых превращений. Результаты систематических исследований микроструктурных изменений быстрозакристаллизованных из расплава сплавов на основе Ni-Al легированных Co, Cr и Si могут быть использованы в ИФМ УрО РАН, МИСиС, ИМЕЕТ им. Байкова, ВИАМ, ФГБОУ ВО «ПНИПУ».

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации.

Результаты работы были своевременно опубликованы в реферируемых изданиях и доложены на международных и российских конференциях.

Содержание диссертации соответствует пункту п. 2. «Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях» и п. 9. «Разработка новых принципов создания сплавов, обладающих заданным комплексом свойств, в том числе для работы в экстремальных условиях» паспорта специальности 05.16.01. – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

Диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор, Валиуллин Андрей Илдарович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

Диссертационная работа и отзыв обсуждены и утверждены на заседании кафедры «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (протокол № 24 от 17 мая 2017 г).

Отзыв утвержден на заседании Ученого совета ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (протокол № 8 от 25 мая 2017 г).

Д.т.н., зав. кафедрой
«Металловедение, термическая
и лазерная обработка металлов»

~~Симонов Ю.Н.~~

Подпись Симонова Ю.Н. удостоверено

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «ПНИПУ»

канд. ист. наук, доцент

Макаревич В.И

ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»

Телефон/факс: +7 (342) 2-198-067, +7 (342) 2-198-021

E-mail: rector@pstu.ru, mto@pstu.ru

Адрес: 614990, г.Пермь, Комсомольский просп., 29.

Собором орденами. 30 мая 2017г.

/Валиуллин А.И./

Сведения о ведущей организации

по отзыву на диссертацию Валиуллина А.И. «Фазовые превращения и эффект памяти формы в быстрозакристаллизованных мелкозернистых сплавах на основе системы Ni-Al», по специальности 05.16.01. - металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»
Сокращенное наименование организации	ФГБОУ ВО «ПНИПУ»
Почтовый адрес:	614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29
Реквизиты	ИНН 5902291029, ОГРН 1025900513924
Телефон/факс:	+7 (342) 219-80-67, 212-39-27
Адрес электронной почты	rector@pstu.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	http://www.pstu.ru/
Сведения о структурном подразделении ПНИПУ, подготовившим отзыв	Кафедра «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» (МТО) Адрес: 614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29, главный корпус ПНИПУ, к.163а, 165. Тел./факс +7(343) 2-198-021, 2-198-094 (факс) E-mail: mto@ptsu.ru

Основные направления научно-исследовательской работы кафедры «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов»:

- Структурная наследственность в сталях и сплавах;
- Фазовые и структурные превращения в титановых сплавах. Поверхностное упрочнение сплавов титана;

- Повышение конструкционной прочности сталей и сплавов методами термической обработки. Структурообразование системнолегированных сталей. Системный анализ механохимических отказов металлических конструкций;
- Экспертиза причин разрушения конструкций в процессе эксплуатации;
- Закономерности формирования, физические и механические свойства материалов на основе железа с субмикронным и нанометрическим размером характерного элемента структуры;
- Поверхностное упрочнение низкоуглеродистых мартенситных сталей;
- Цементация низкоуглеродистых мартенситных сталей;
- Азотирование конструкционных материалов.

Список основных публикаций работников ФГБОУ ВО «ЛНИПУ» по теме диссертации Валиуллина А.И. «Фазовые превращения и эффект памяти формы в быстрозакристаллизованных мелкозернистых сплавах на основе системы Ni-Al», по специальности 05.16.01- металлведение и термическая обработка металлов и сплавов в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Deformation and Fracture of Low-Carbon Martensitic Steels / S. K. Grebenkov, V. A. Skudnov, A. A. Shatsov // Metal Science and Heat Treatment (Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov). - 2016. - Vol. 58, № 1-2. - P. 91-96.
2. Структура и механические свойства горячедеформированной низкоуглеродистой мартенситной стали / И. Д. Романов, А. А. Шацов, М. Г. Закирова, С. К. Березин // Металлы. - 2016. - № 2. - С. 7-15.
3. Деформационное упрочнение низкоуглеродистых мартенситных сталей / С. К. Гребеньков, А. А. Шацов, Д. М. Ларинин, Л. М. Клейнер // Физика металлов и металлведение. - 2013. - Т. 114, № 10. - С. 944-953.
4. Прочность и трещиностойкость горячедеформированной стали со структурой низкоуглеродистого мартенсита / И. Д. Романов, А. А. Шацов, Л. М. Клейнер // Физика металлов и металлведение. - 2013. - Т. 114, № 10. - С. 936-943.

5. Объемное наноструктурирование низкоуглеродистых мартенситных сталей термическим воздействием / И. В. Ряпосов, Л. М. Клейнер, А. А. Шацов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. - 2012. - № 9. - С. 9-14.
6. Моделирование изотермического мартенситного превращения низкоуглеродистого аустенита / П. О. Быкова, Л. М. Клейнер, А. А. Шацов, Д. М. Ларинин // *Материаловедение*. - 2013. - № 5(194). - С. 10-14.
7. Упорядочение в сплавах на основе золота для слабых контактных скользящих контактов / К. Н. Генералова, И. В. Ряпосов, А. А. Шацов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. - 2016. - № 2(728). - С. 63-67.
8. Распад аустенита в условиях конкуренции мартенситного и бейнитного превращений / В. А. Козвонин, А. А. Шацов, М. Ю. Симонов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. - 2016. - № 2(728). - С. 19-24.
9. Способы влияния на структуру и свойства алюминиевых сплавов, используемых в авиакосмической отрасли / В. Г. Долгополов, В. А. Дубровский, М. Ю. Симонов, Ю. Н. Симонов, А. Н. Юрченко, К. А. Шибанова // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. - 2016. - Т. 18, № 2. - С. 50-63.
10. Структура, фазовые превращения, механические свойства и хладостойкость низкоуглеродистых мартенситных сталей / В. А. Козвонин, А. А. Шацов, И. В. Ряпосов, М. Г. Закирова, К. Н. Генералова // *Физика металлов и материаловедение*. - 2016. - Т. 117, № 8. - С. 862-870.
11. Электронно-микроскопическое исследование и рентгеноспектральный анализ структуры композиционного материала медь - карбосилицид титана / А. А. Сметкин, Н. Д. Оглезнев, А. С. Иванов, О. П. Морозов, О. В. Доливец, К. А. Мазуренко // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. - 2015. - Т. 17, № 2(4). - С. 909-913.
12. Исследование фазовых и структурных превращений закаленной низкоуглеродистой стали в условиях многократного интенсивного термического воздействия / Д. О. Панов, Ю. Н. Симонов, П. А. Леонтьев, А. И. Смирнов,

Л. Ц. Заяц // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2012. - №
11. - С. 28-32.

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «ИТМО»

канд. ист. наук, доцент

Макаревич В.И.