

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской
академии наук,

член-корреспондент РАН, профессор

С. Г. Псахье

"18" ноября 2015 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Куксгаузен Ирины Владимировны «Термоупругие мартенситные превращения и функциональные свойства в монокристаллах ферромагнитного сплава Co–Ni–Ga с наноразмерными частицами γ' -фазы», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа И.В. Куксгаузен посвящена экспериментальному исследованию закономерностей развития термоупругих мартенситных превращений в монокристаллах ферромагнитного сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ (ат.%) при вариации ориентации оси деформации и условий термической обработки.

Актуальность темы. Разработка новых высокопрочных сплавов с термоупругими мартенситными превращениями, проявляющих обратимые деформации в условиях высоких температур и высоких напряжений и при действии магнитного поля является одной из важных задач современного материаловедения. В этом плане интерес представляют ферромагнитные сплавы Co–Ni–Ga, как перспективные сплавы с высокотемпературной сверхэластичностью ($T > 373$ K), обладающие сильной намагниченностью насыщения и высокой температурой Кюри (> 393 K). В зависимости от условий термических обработок (температура и время) в сплавах Co–Ni–Ga может выделяться две фазы: γ - и γ' -фазы, которые могут оказывать влияние на структуру мартенсита, уровень прочностных свойств высокотемпературной фазы и мартенсита. В литературе на поли- и монокристаллах сплавов Co–Ni–Ga наиболее широко представлены исследования по влиянию частиц γ -фазы на развитие термоупругого B2-L1₀-мартенситного превращения и связанные с ним эффекты памяти формы и сверхэластичности. Однако систематических исследований влияния частиц γ' -фазы на термоупругое B2-L1₀-мартенситное превращение, функциональные и прочностные свойства сплавов Co–Ni–Ga в литературе до сих пор нет. Другими словами для разработки новых сплавов Co–Ni–Ga необходимо получить целый комплекс фундаментальных знаний о проявлении функциональных свойств этих сплавов. Поэтому для разработки и практического применения ферромагнитных сплавов Co–Ni–Ga необходимы систематические исследования влияния частиц γ' -фазы на структуру мартенситной фазы,

прочностные и функциональные свойства прежде всего на монокристаллах этих сплавов. В связи с этим диссертационная работа И.В. Куксгаузен является актуальной.

Общая характеристика структуры и содержания диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка использованной литературы. Общий объем диссертации содержит 229 страниц, из них 214 страниц текста, включая 96 рисунков и 6 таблиц. Библиографический список включает 138 наименований на 15 страницах.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулирована цель работы и задачи для её достижения, показана практическая значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных термодинамическому и кристаллографическому описанию термоупругих мартенситных превращений при охлаждении/нагреве и под действием нагрузки. Рассмотрены механизмы обычного и магнитного эффекта памяти формы и сверхэластичности.

Во **второй главе** на основе анализа литературных данных формируются и обосновываются цель и задачи работы, определяются материалы и методики исследования. Особенностью данной работы является исследование функциональных и механических свойств сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ (ат.%) на монокристаллах различных ориентаций при деформации сжатием в однофазном состоянии без частиц и с наноразмерными частицами γ' -фазы, которые выделяются после старения образцов при $T=623$ К.

В **третьей главе** исследовано влияние формы, размера, объемной доли и количества вариантов дисперсных частиц γ' -фазы на температуры $B2-L1_0$ мартенситного превращения, температурный гистерезис и структуру мартенситной фазы $L1_0$ в образцах монокристаллов сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ (ат.%). Методом дифференциально-сканирующей калориметрии показано, что выделение частиц γ' -фазы после старения при $T=623$ К (15 минут – 3 часа) приводит к понижению температур мартенситного превращения и к увеличению температурного гистерезиса. In-situ электронно-микроскопическими исследованиями при охлаждении/нагреве в колонне микроскопа установлено, что в монокристаллах сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ тонкая двойниковая структура $L1_0$ -мартенсита охлаждения и механизм взаимодействия кристаллов мартенситной фазы $L1_0$ зависят от формы и размера частиц γ' -фазы. Установлено, что изменение двойниковой структуры кристаллов мартенситной фазы $L1_0$ в образцах монокристаллов сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ при выделении наноразмерных частиц γ' -фазы приводит к изменению соотношения между упругой и диссипативной энергиями.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования функциональных свойств на образцах монокристаллов сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ (ат. %)

в однофазном состоянии и после старения при $T=623\text{K}$ (15 минут–3 часа). На однофазных образцах монокристаллов сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ (ат. %) при деформации сжатием экспериментально установлена ориентационная зависимость величины эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ), температурного интервала проявления СЭ, температурного и механического гистерезисов. Показано, что выделение дисперсных частиц γ' -фазы приводит к: 1) понижению температуры начала прямого МП M_s ; 2) увеличению температурного гистерезиса МП; 3) уменьшению величин ЭПФ, СЭ; 4) увеличению температурного интервала СЭ; 5) появлению стадийности на температурной зависимости критических напряжений образования мартенситной фазы под нагрузкой при $M_s < T < M_d$ с различной величиной $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$, 6) наблюдению высокотемпературной СЭ при $T=573\text{K}$ и 7) ослаблению ориентационной зависимости величины обратимой деформации, критических напряжений, необходимых для начала МП под нагрузкой, температурного интервала СЭ по сравнению с однофазным состоянием. Представлены экспериментальные данные по исследованию обратимого (двойного) эффекта памяти формы.

Диссертация написана на современном научном уровне, содержит большое количество экспериментальных данных, хорошо оформлена. Основные результаты диссертационной работы Куксгаузен И.В. сформулированы ясно, обоснованность и достоверность выносимых на защиту положений и сделанных выводов не вызывает сомнений.

Из наиболее значимых научных результатов работы можно отметить следующие:

1. Впервые на образцах монокристаллов сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ обнаружено влияние наноразмерных частиц γ' -фазы на изменение двойниковой структуры $L1_0$ -мартенсита. Показано, что изменение двойниковой структуры $L1_0$ -мартенсита при выделении наноразмерных частиц γ' -фазы приводит к изменению соотношения между упругой и диссипативной энергиями по сравнению с однофазным состоянием.

2. На монокристаллах сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ в однофазном состоянии при деформации сжатием установлена зависимость от ориентации величины ЭПФ и СЭ. Максимальная величина ЭПФ и СЭ равная 4.5% обнаружена в кристаллах, ориентированных вдоль $[001]$ - направления. Установлено, что экспериментальные значения величины ЭПФ и СЭ равны теоретически рассчитанной величине деформации решетки для соответствующей ориентации при сжатии для МП B2- $L1_0$. Критические напряжения для развития МП под нагрузкой зависят от ориентации кристалла и определяются ориентационной зависимостью величины деформации превращения в соответствии с соотношением Клапейрона-Клаузиуса. Показано, что выделение наноразмерных частиц γ' -фазы приводит к уменьшению величины ЭПФ и СЭ и к ослаблению ориентационной зависимости критических напряжений для развития МП под нагрузкой.

3. Впервые на монокристаллах сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ в однофазном состоянии, ориентированных вдоль $[001]$ - и $[011]$ - направлений, при деформации сжатием обнаружено проявление эффекта сверхэластичности в широком температурном интервале: $\Delta T_{\text{СЭ}}=290\text{К}$ и $\Delta T_{\text{СЭ}}=250\text{К}$, соответственно, и при температуре 573К . Установлено, что повышение уровня напряжений высокотемпературной В2-фазы и достижение малых значений величины $\alpha=d\sigma_{0.1}/dT$ в температурном интервале развития МП под нагрузкой при выделении наноразмерных частиц γ' -фазы при старении при 623К в течение времени 15 мин–3 часа приводит к реализации эффекта СЭ в широком температурном интервале от 203К до 573К не только в кристаллах с ориентацией $[001]$, но и в кристаллах с ориентацией $[\bar{1}23]$, в которых в однофазном состоянии максимальная температура проявления эффекта СЭ равна 473К .

4. Впервые на монокристаллах сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$, ориентированных вдоль $[\bar{1}23]$ -, $[011]$ - и $[001]$ - направлений, в однофазном состоянии путем предварительных тренировок в температурном интервале проявления эффекта СЭ и после старения при 623К , 15 минут под сжимающей нагрузкой обнаружен обратимый ЭПФ. Установлено, что величина и знак обратимого ЭПФ зависят от ориентации кристалла и условий создания внутренних полей напряжений. Максимальная величина обратимого ЭПФ обнаружена в образцах однофазных монокристаллов сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ после предварительной тренировки (в кристаллах с ориентацией $[001]$ величина обратимого ЭПФ равна 4.2% , в $[011]$ – 3.0% и в $[\bar{1}23]$ – 3.2%) и его величина близка к величине деформации решетки для соответствующей ориентации при МП В2-L1₀.

Практическая значимость диссертации и использование полученных результатов.

Установленные закономерности ориентационной зависимости величины эффекта памяти формы и сверхэластичности, температурного и механического гистерезисов, уровня напряжений высокотемпературной фазы, температурного интервала проявления сверхэластичности могут быть применены для развития теории термоупругих мартенситных превращений, как в однофазных, так и в структурно-неоднородных сплавах. Кроме того, результаты работы могут использоваться для анализа функциональных и прочностных свойств текстурированных поликристаллов данного сплава.

Совокупность экспериментальных результатов, представленных в работе, позволяет использовать их при выборе структурных состояний при разработке сплавов с заданными свойствами: однократным, обратимым и магнитным эффектами памяти формы и высокотемпературной сверхэластичностью, и изготовления на их основе актюаторов и сенсорных датчиков или магнитных демпфирующих элементов.

Результаты диссертации можно рекомендовать к использованию в исследованиях в области физики конденсированного состояния, проводимых в Томском государственном университете, Институте физики прочности и

материаловедения СО РАН (г. Томск), Томском государственном архитектурно-строительном университете, Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), Институте физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург), Московском государственном институте стали и сплавов (МИСиС), Санкт-Петербургском государственном университете.

Достоверность и обоснованность результатов работы.

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы обеспечивается использованием современных методов и методик исследования, большим объемом экспериментальных данных и всесторонним их анализом. Все научные положения, вынесенные на защиту, имеют теоретическое и экспериментальное подтверждение. Достоверность выводов работы подтверждается внутренней непротиворечивостью результатов, а также хорошим согласием их с данными других авторов.

По результатам диссертации опубликовано 23 работы, в том числе 9 статей в журналах, включенных в Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук (из них 4 статьи в зарубежных журналах, включенных в библиографическую базу данных цитирования Web of Science, и 4 статьи в российских журналах, переводные версии которых, включены в библиографическую базу данных цитирования Web of Science), 1 глава в монографии. Результаты диссертации докладывались и обсуждались на 13 международных и российских конференциях и семинарах.

Автореферат соответствует содержанию диссертации и достаточно полно отражает результаты исследований.

Замечания по диссертационной работе.

1. В главе IV представлены экспериментальные данные зависимости осевых напряжений от ориентации кристалла и термической обработки в широком температурном интервале. Однако осевые напряжения для начала пластического течения высокотемпературной фазы представлены только для монокристаллов, ориентированных вдоль $[\bar{1}11]$ направления, в однофазном состоянии. Было бы интересно получить осевые напряжения для начала пластического течения высокотемпературной фазы для кристаллов других ориентаций в монокристаллах сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ и выяснить как эти напряжения зависят от ориентации кристалла в однофазном состоянии и при выделении наноразмерных частиц γ' -фазы.

2. В главе IV на рисунке 4.41 и рисунке 4.45, где представлены электронно-микроскопические исследования структурно-фазового состояния мартенситной фазы $L1_0$ в монокристаллах сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ с наноразмерными частицами γ' -фазы, не приведены микродифракционные картины, подтверждающие наличие фазы $L1_0$ и частиц γ' -фазы.

Отмеченные недостатки не затрагивают основных выводов работы и положений, выносимых на защиту, и не влияют на общую высокую оценку работы. Диссертационная работа И.В. Куксгаузен является законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне. Особо следует отметить то, что работа выполнена на монокристаллах, что важно для выяснения механизмов развития термоупругих мартенситных превращений в структурно-неоднородных кристаллах.

Заключение.

Диссертационная работа Куксгаузен Ирины Владимировны «Термоупругие мартенситные превращения и функциональные свойства в монокристаллах ферромагнитного сплава Co–Ni–Ga с наноразмерными частицами γ' -фазы» соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния по актуальности тематики, научному содержанию, новизне и практической значимости полученных результатов. Диссертация соответствует всем требованиям и критериям, предъявляемым ВАК (пункты 9-14 раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.) к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Куксгаузен Ирина Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв составил заведующий лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы, доктор физико-математических наук Лотков Александр Иванович.

Отзыв обсужден и одобрен на научном семинаре лаборатории материаловедения сплавов с памятью формы, протокол №33 от 18 ноября 2015 г.

Заведующий лабораторией
материаловедения сплавов с памятью формы
ИФПМ СО РАН
доктор физ.-мат. наук, профессор



Александр Иванович Лотков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), 634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4,
Тел: +7 (3822) 49-18-81, E-mail: root@ispms.tomsk.ru, http://www.ispms.ru