

## ОТЗЫВ

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

Сплавы Co-Ni-Ga представляют новый класс ферромагнитных материалов, испытывающих термоупругие B2-L1<sub>0</sub> мартенситные превращения, которые интенсивно исследуются благодаря их отличным механическим и функциональным свойствам – эффекту памяти формы и сверхэластичности. В зависимости от концентрации Ga, температуры и времени старения в них может выделяться две фазы:  $\gamma$ -фаза (ГЦК неупорядоченная фаза) и  $\gamma'$ -фаза (упорядоченная с L1<sub>2</sub> структурой).  $\gamma$ -фаза, богатая кобальтом, оказывается мягкой и при мартенситной деформации высокотемпературной B2-фазы может сама деформироваться скольжением или двойникованием, или испытывать ГЦК-ГПУ мартенситное превращение (ГЦК-гранецентрированная кубическая решетка переходит под нагрузкой или при охлаждении/нагреве в гексогональную плотноупакованную решетку).  $\gamma'$ -фаза обогащена Ni и в отличие от  $\gamma$ -фазы сама не испытывает мартенситного превращения, но может оказывать влияние на процессы зарождения и роста L1<sub>0</sub>-мартенсита, их тонкую двойниковую структуру, температуры мартенситного превращения и температурный и механический гистерезисы, функциональные свойства – эффект памяти формы и сверхэластичности. В литературе функциональные свойства поли- и монокристаллов сплавов Co-Ni-Ga исследованы в основном в однофазном состоянии и с частицами  $\gamma$ -фазы. Систематических данных по исследованию влияния частиц  $\gamma'$ -фазы на функциональные и прочностные свойства сплавов на основе системы Co-Ni-Ga в литературе нет. В этой связи диссертационная работа И.В. Куксгаузен, посвященная экспериментальному исследованию ориентационной зависимости функциональных свойств в монокристаллах сплава Co<sub>49</sub>Ni<sub>21</sub>Ga<sub>30</sub> (ат.%) в однофазном состоянии и с наноразмерными частицами  $\gamma'$ -фазы, представляется актуальной и своевременной. Исследования на монокристаллах сплава Co<sub>49</sub>Ni<sub>21</sub>Ga<sub>30</sub> с наноразмерными частицами  $\gamma'$ -фазы необходимы, во-первых, для понимания физической природы механизмов развития термоупругих мартенситных превращений под нагрузкой в структурно-неоднородных высокопрочных кристаллах и, во-вторых, для выяснения условий, необходимых для проявления в них высокотемпературной сверхэластичности и двойного эффекта памяти формы. В дополнение к этому, монокристаллы в чистом виде без влияния границ зерен путем выбора ориентации позволяют исследовать

роль деформации раздвойникованием  $L1_0$ -мартенсита в величине температурного и механического гистерезиса в однофазных и состаренных монокристаллах сплава  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ . Автор диссертационной работы, благодаря удачному выбору ориентаций и используя современные методики исследований – электронная просвечивающая микроскопия, механические испытания на сжатие в широком температурном интервале, дифференциальная сканирующая калориметрия – получила ряд новых оригинальных результатов по развитию термоупругого B2- $L1_0$  мартенситного превращения в монокристаллах сплава  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$  с наноразмерными частицами  $\gamma'$ -фазы.

В работе получен ряд новых научных результатов, к числу наиболее значимых можно отнести следующие:

1. На монокристаллах сплава  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$  (ат.%) в однофазном состоянии величина эффекта памяти формы, сверхэластичности, критические напряжения образования мартенсита под нагрузкой и температурный интервал проявления сверхэластичности зависят от ориентации кристалла. Величина обратимой деформации равна теоретически рассчитанной величине деформации решетки для соответствующей ориентации. Ориентационная зависимость критических напряжений в температурном интервале развития мартенситного превращения под нагрузкой определяется ориентационной зависимостью деформации решетки в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса.

2. Впервые на монокристаллах сплава  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$  in-situ электронно-микроскопическими исследованиями при охлаждении/нагреве в колонне микроскопа установлено, что тонкая двойниковая структура  $L1_0$ -мартенсита охлаждения и механизм взаимодействия кристаллов  $L1_0$ -мартенсита зависят от формы и размера частиц  $\gamma'$ -фазы. Если частицы  $\gamma'$ -фазы имеют равноосную форму, а толщина двойников  $t$  равна 15–20 нм и значительно превышает диаметр частицы  $d=3-5$  нм;  $t>d$ , то частицы  $\gamma'$ -фазы оказываются включенными в двойники  $L1_0$ -мартенсита. В случае выделения четырех вариантов неравноосных частиц  $\gamma'$ -фазы происходит значительное уменьшение толщины двойников  $t=3-4$  нм, которая оказывается меньше размера частиц  $d$ ,  $t<d$  и двойники становятся нанодвойниками. При образовании одного варианта неравноосных частиц  $\gamma'$ -фазы при старении под нагрузкой толщина двойников оказывается больше, чем при наличии четырех вариантов частиц.

3. Впервые в состаренных монокристаллах сплава  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$  с B2- $L1_0$  мартенситным превращением независимо от условий старения и ориентации кристалла на температурной зависимости критических напряжений образования мартенсита под нагрузкой  $\sigma_{0.1}(T)$  в температурном интервале  $M_s < T < M_d$  обнаружено две стадии с разными значениями величины  $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ :  $\alpha_1 = d\sigma_{0.1}/dT < \alpha_2 = d\sigma_{0.1}/dT$ , и эти значения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  оказываются меньше значений  $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$  для закаленных кристаллов. Предложена термодинамическая модель, объясняющая появление стадий на зависимости  $\sigma_{0.1}(T)$ , которая учитывает

изменение величины обратимой деформации и рассеянной энергии при мартенситном превращении с ростом температуры испытания и приложенных напряжений.

4. Широкий температурный интервал сверхэластичности равный, соответственно, 370К и 335К для [001] и  $[\bar{1}23]$  монокристаллов сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  при выделении наноразмерных частиц  $\gamma'$ -фазы и высокотемпературная СЭ при  $T=573\text{K}$  в обеих ориентациях, что обусловлено упрочнением высокотемпературной фазы частицами  $\gamma'$ -фазы и подавлением локального пластического течения исходной фазы при высоких температурах испытания.

5. Впервые на монокристаллах сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  с наноразмерными частицами  $\gamma'$ -фазы показано, что величина температурного и механического гистерезисов под нагрузкой с ростом внешних приложенных напряжений уменьшается и связано это с отбором преимущественного варианта мартенсита с максимальным фактором Шмида в отличие от малых напряжений. Экспериментально установлена связь между величиной температурного и механического гистерезисов под нагрузкой с деформацией раздвойникованием  $L1_0$ -мартенсита.

6. Впервые на [001]-, [011]- и  $[\bar{1}23]$ -монокристаллах сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  с термоупругим  $B2-L1_0$  мартенситным превращением в однофазном состоянии получены условия (тренировка в температурном интервале проявления сверхэластичности) для реализации двойного эффекта памяти формы величиной равной величине деформации решетки для соответствующей ориентации при  $B2-L1_0$  мартенситном превращении.

Основные результаты диссертационной работы Куксгаузен И.В. сформулированы ясно, обоснованность и достоверность вынесенных на защиту положений и сделанных выводов не вызывает сомнений. Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается корректной постановкой решаемых задач, использованием современных методов исследования – электронной микроскопии, систематическим исследованием ориентационной зависимости функциональных свойств (эффекта памяти формы и сверхэластичности) в монокристаллах сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  с термоупругим  $B2-L1_0$  мартенситным превращением при деформации сжатием, при большом объеме экспериментальных данных их повторяемостью, корректной обработкой экспериментальных результатов и полнотой их анализа с применением теоретических оценок и сопоставлением собственных результатов с результатами других исследований, а также разработкой термодинамической модели, описывающей особенности развития термоупругого мартенситного превращения в монокристаллах с наноразмерными частицами.

По материалам диссертации И. В. Куксгаузен 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, 13 публикаций в сборниках трудов и материалов международных и всероссийских научных конференций (из них 4 публикации в сборниках материалов зарубежных конференций).

Практическая значимость полученных в работе результатов заключается в возможности их использования при выборе структурных состояний для разработки высокопрочных материалов с широким температурным интервалом сверхэластичности, с высокотемпературной сверхэластичностью, с заданной величиной температурного и механического гистерезисов под нагрузкой и двойным эффектом памяти формы. Полученные результаты по двойному эффекту памяти формы в монокристаллах сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  открывают перспективу получения в них магнитного эффекта памяти формы.

Однако в работе имеются следующие недостатки:

1. В разделах 3 и 4 представленной работы по данным дифференциально-сканирующей калориметрии, температурным зависимостям напряжений необходимых для начала мартенситного превращения под нагрузкой, и по изменению знака обратимой деформации при изучении двойного эффекта памяти формы оцениваются внутренние поля напряжений, полученные в результате ориентированного роста частиц при старении под нагрузкой. Возможно, ли какими либо другими методами оценить эти внутренние поля напряжений, например, рентгеноструктурным анализом?

2. В разделе 2.2 представленной работы не указано, каким образом было получено однородное распределение элементов по всему объему кристалла.

Сделанные замечания не снижают общего высокого уровня работы Куксгаузен И.В. Она выполнена на современном высоком научном уровне в актуальной области физики конденсированного состояния – термоупругие мартенситные превращения в металлических сплавах. Автором продемонстрировано хорошее владение методами современной экспериментальной физики, глубокое понимание механизмов термоупругого мартенситного превращения.

Результаты диссертации И.В. Куксгаузен широко представлены на Всероссийских и Международных конференциях и семинарах. Основные положения диссертации полно опубликованы как в отечественных, так и зарубежных журналах.

Содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации.

Диссертационная работа Куксгаузен И.В. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную на высоком уровне. Считаю, что по уровню решаемых задач, научной новизне, практической значимости, объёму полученных результатов диссертационная работа Куксгаузен И.В. удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (пункты 9-14 раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а автор работы – Куксгаузен Ирина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

профессор кафедры физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет», доктор физико-математических наук (диссертация защищена по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния), доцент



Соловьева Юлия Владимировна

Адрес: 634003, Томск, пл. Соляная, 2

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Тел: +7(3822) 65-39-67,

E-mail: pk@tsuab.ru

www.tsuab.ru

Подпись Ю.В. Соловьевой заверяю

Ученый секретарь Ученого совета ТГАСУ

Ю.А. Какушкин

Дата: 18.11.2015

