

«УТВЕРЖДАЮ»

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

профессор, член-корреспондент  
РАН



С. Г. Псахье

17 ноября 2016 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Куц Ольги Анатольевны «Эффект памяти формы и сверхэластичность при термоупругом  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситном превращении в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа О.А. Куц посвящена экспериментальному исследованию влияния частиц  $\gamma'$ -,  $\beta$ - фаз и атомов бора на закономерности развития термоупругих  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситных превращений в монокристаллах сплава на основе железа Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Nb (ат. %).

**Актуальность темы.** Разработка и исследование новых сплавов на основе железа, испытывающих обратимые термоупругие мартенситные превращения при охлаждении/нагреве, приложении внешних напряжений и магнитных полей, представляет собой важную в научном и практическом плане задачу. Как правило, сплавы на основе железа испытывают нетермоупругое  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситное превращение, которое характеризуется большими изменениями объема и широким температурным гистерезисом. Эффект памяти формы и сверхэластичность при нетермоупругом  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситном превращении не наблюдаются. При выделении наноразмерных частиц  $\gamma'$ -фазы атомноупорядоченной по типу  $L1_2$  в сплавах на основе железа FeNiCoTi, FeNiCoAlTaB, FeNiCoAlNbB удалось изменить кинетику  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения от нетермоупругой в однофазном состоянии без частиц к термоупругой с частицами  $\gamma'$ -фазы. При термоупругом  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситном превращении в сплавах на основе железа FeNiCoTi, FeNiCoAlTaB, FeNiCoAlNbB проявляется эффект памяти формы и

сверхэластичность. Японскими исследователями впервые на поликристаллах с острой текстурой  $\langle 100 \rangle \{035\}$  сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Ta–0.05B (ат. %) с термоупругим  $\gamma$ – $\alpha'$ -мартенситным превращением получена аномально большая величина сверхэластичности 13.5 %. Однако физическая причина ее остается не выясненной. До конца не исследованными остаются вопросы взаимосвязи уровня прочностных свойств исходной фазы и величины сверхэластичности и эффекта памяти формы, величины температурного и механического гистерезисов. В этой связи диссертационное исследование О.А. Куц, направленное на изучение влияния частиц  $\gamma'$ -,  $\beta$ - фаз и атомов бора концентрацией 0.05 ат.% на эффекты памяти формы и сверхэластичность при термоупругом  $\gamma$ – $\alpha'$ -мартенситном превращении в монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), ориентированных вдоль [001]-направления, представляется актуальной и своевременной.

#### **Структура и содержание диссертационной работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка использованной литературы. Общий объем диссертации содержит 153 страницы, из них 102 страницы текста, включая 58 рисунков и 6 таблиц. Библиографический список включает 118 наименований на 12 страницах.

Во **введении** отражена актуальность работы, сформулирована цель и пути её достижения, показана практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе «Основные закономерности мартенситных фазовых превращений»** представлен обзор по теории мартенситных превращений, введены основные понятия термодинамики термоупругих мартенситных превращений, рассмотрены механизмы эффекта памяти формы и сверхэластичности. Подробно описаны кристаллографические особенности мартенситных превращений в сплавах на основе железа.

Во **второй главе** на основе анализа литературных данных формулируются и обосновываются цель и задачи исследования, определяются материалы и методики исследования. Особенностью данной работы является проведение исследований функциональных и механических свойств на монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) без бора и с бором 0.05 ат. %, ориентированных вдоль [001]-направления, при деформации растяжением в однофазном состоянии и после старения при 973 К в течение 0.5–20 часов. Выбор ориентации кристалла [001] обусловлен максимальными значениями деформации решетки 8.7% для данной ориентации при растяжении для  $\gamma$ – $\alpha'$ -мартенситного превращения.

В третьей главе представлены экспериментальные данные по исследованию структуры высокотемпературной фазы, температурной зависимости осевых напряжений и величины деформации превращения в экспериментах по изучению эффекта памяти формы и сверхэластичности, температурного интервала проявления сверхэластичности в [001]-монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) в однофазном состоянии без частиц и после старения при 973 К в течение 0.5–10 часов при деформации растяжением. Автором работы установлено, что при старении в течение 0.5–10 часов при  $T=973$  К происходит выделение наноразмерных частиц  $\gamma'$ -фазы, размер которых с увеличением времени старения растет от 3 до 12–16 нм. В зависимости от размера частиц исследована температурная зависимость осевых напряжений, которая имеет вид, характерный для сплавов испытывающих мартенситные превращения под нагрузкой. Детальные исследования температурной зависимости осевых напряжений в кристаллах с частицами  $\gamma'$ -фазы показывают, что: 1) зависимость напряжений  $\sigma_{0.1}$  для начала мартенситного превращения под нагрузкой описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса, а величина  $\alpha=d\sigma_{0.1}(T)/dT$  при временах старения в течение 0.5–7 часов не изменяется и оказывается равной 2.8 МПа/К; 2) увеличение времени старения при одной температуре старения приводит к повышению температур  $M_s$  и  $M_d$  и 3) увеличение размера частиц  $\gamma'$ -фазы приводит к увеличению прочностных свойств высокотемпературной фазы на пределе текучести. Автором показано, что при выделении частиц  $\gamma'$ -фазы размером от 3 до 16 нм в монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb, ориентированных вдоль [001]-направления, наблюдается эффект памяти формы и сверхэластичность, величины которых зависят от размера частиц  $\gamma'$ -фазы или времени старения. В работе установлена взаимосвязь между прочностными свойствами высокотемпературной фазы на пределе текучести и величиной температурного и механического гистерезисов и температурного интервала сверхэластичности в новых сплавах на основе железа. Показано, что чем выше прочностные свойства высокотемпературной фазы на пределе текучести, тем меньше величина температурного и механического гистерезисов и больше температурный интервал сверхэластичности. При размере частиц  $\gamma'$ -фазы  $\leq 3$  нм впервые на [001]-монокристаллах, обнаружена аномально большая обратимая деформация при 77 К в экспериментах по изучению сверхэластичности равная 15.3 %, которая в 2 раза превышает теоретическое значение величины деформации решетки  $\epsilon_0$  в данной ориентации при  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситном превращении. Используя эксперименты по стабилизации структуры

мартенсита, полученной при температуре жидкого азота, и электронную просвечивающую микроскопию установлена физическая причина появления аномально больших обратимых деформаций, которая связана с развитием обратимого механического двойникования  $\langle 110 \rangle \{110\}$  в  $\alpha'$ -мартенсите.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния бора и частиц  $\beta$ -фазы на развитие термоупругого  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения под нагрузкой в монокристаллах сплава Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Nb (ат. %), состаренных при  $T=973$  К в течение 0.5, 5 и 10 часов, при деформации растяжением.

Автор работы провел сравнение развития  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения под нагрузкой в монокристаллах сплава Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5N с бором и без бора и установил: 1) бор приводит к понижению температуры  $M_s$  относительно кристаллов без бора при одинаковых условиях старения; 2) при одном времени старения бор не оказывает влияние на величину  $\alpha = d\sigma_{0.1}(T)/dT$ , а уровень прочностных свойств высокотемпературной фазы на пределе текучести при одном времени старения в кристаллах с бором оказывается меньше, чем в кристаллах без бора; 3) с увеличением времени старения температура  $M_s$  и уровень напряжений исходной фазы на пределе текучести в кристаллах с бором повышаются так же как и в кристаллах без бора; 4) при одинаковых условиях старения в кристаллах с бором напряжения для появления эффекта памяти формы и сверхэластичности выше, величина температурного и механического гистерезисов больше, а величина деформации превращения меньше, чем в кристаллах без бора. Показано, что такое различие связано с влиянием бора на процессы старения.

Установлено, что выделение частиц  $\beta$ -фазы объемной долей от 5 до 15 % при старении в течение 10 часов при 973 К в монокристаллах Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5N без бора не приводит к разрушению с начала развития мартенситного превращения под нагрузкой и не подавляет сверхэластичное поведение при деформации растяжением в отличие от поликристаллов близкого состава. В кристаллах с бором при тех же условиях старения выделение частиц  $\beta$ -фазы не происходит.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

Диссертация написана на современном научном уровне, содержит большое количество экспериментальных данных, хорошо оформлена. Основные результаты диссертационной работы Куц О.А. сформулированы

ясно, обоснованность и достоверность вынесенных на защиту положений и сделанных выводов не вызывает сомнений.

Автореферат диссертации полностью и достоверно отражает её содержание.

Из наиболее значимых научных результатов работы можно отметить следующие:

1. Впервые на [001]-монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), содержащих наноразмерные частицы  $\gamma'$ -фазы диаметром  $\leq 3$  нм при деформации растяжением при температуре испытания  $T = 77$  К обнаружена аномально большая обратимая деформация 15.3 %, превышающая деформацию решетки 8.7% для ориентации [001] при растяжении при  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситном превращении. Показано, что большие значения обратной деформации связаны с развитием термоупругого  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения и затем в тетрагональном  $\alpha'$ -мартенсите обратимого упругого механического двойникования по  $\langle 011 \rangle \{110\}_M$  системам.

2. Впервые на [001]-монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb показано, что величина температурного гистерезиса  $\Delta T^\sigma$  в экспериментах по исследованию эффекта памяти формы под нагрузкой, величина механического гистерезиса  $\Delta \sigma$  в экспериментах по изучению сверхэластичности и температурный интервал сверхэластичности  $\Delta T_{сэ}$  при старении при 973 К определяется уровнем напряжений высокотемпературной фазы на пределе текучести. Установлено, что чем выше уровень напряжений высокотемпературной фазы на пределе текучести, тем меньше величина температурного  $\Delta T^\sigma$  и механического  $\Delta \sigma$  гистерезисов и больше температурный интервал сверхэластичности  $\Delta T_{сэ}$ .

3. Установлено, что дополнительное легирование бором монокристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb замедляет процессы старения, понижает температуру начала прямого  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП, подавляет образование  $\beta$ -фазы и увеличивает температурный гистерезис  $\Delta T^\sigma$  и механический гистерезис  $\Delta \sigma$  по сравнению с кристаллами без бора при одних условиях старения (температура и время старения).

4. Показано, что при старении в течение 10 часов при 973 К в монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb без бора одновременно с  $\gamma'$ -фазой происходит выделение частиц  $\beta$ -фазы объемной долей от 3 до 15%, которая не приводит к охрупчиванию кристаллов и при развитии термоупругого  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП в них наблюдается сверхэластичность величиной 5.0–6.5 % в температурном интервале от 77 К до 293 К. Увеличение времени

старения до 20 часов сопровождается ростом размера частиц  $\beta$ -фазы и разрушением кристаллов.

**Практическая значимость диссертации и использование полученных результатов.** Установленные закономерности зависимости величины эффекта памяти формы и сверхэластичности, температурного и механического гистерезисов, уровня напряжений высокотемпературной фазы, температурного интервала проявления сверхэластичности от времени старения или размера частиц могут быть использованы для развития теории термоупругих мартенситных превращений в сплавах на основе железа. Кроме того результаты работы могут применяться для анализа функциональных и прочностных свойств текстурированных поликристаллов данного сплава.

Полученные экспериментальные данные, представленные в работе, могут быть использованы при разработке и создании новых сплавов с заданными функциональными свойствами на железной основе, и как звукопоглощающие материалы в качестве демпфирующих элементов, актюаторов и сенсорных датчиков.

Результаты диссертации представляют большой интерес для специалистов, работающих в области физики конденсированного состояния и физического материаловедения, и их можно рекомендовать к использованию в организациях, ведущих исследования по разработке новых функциональных материалов: Институт физики твердого тела РАН (г. Черноголовка), Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук (г. Уфа), Томский государственный архитектурно-строительный университет, Институт физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург), Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ (г. Москва), Санкт-Петербургский государственный университет, Томский государственный университет.

#### **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 материалам диссертации опубликовано 24 работы, в том числе 8 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (из них 3 статьи в зарубежных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 3 статьи в российском журнале, переводная версия которого индексируется Web of Science), 1 коллективная монография, 15 публикаций в сборниках материалов всероссийских и международных конференций.

**Диссертационная работа не лишена некоторых недостатков.**

1. В главе III говорится, что объемная доля частиц не изменяется с увеличением времени старения, но в работе отсутствуют экспериментальные доказательства этому утверждению.

2. В главе III на рисунке 3.1 представлены электронно-микроскопические исследования частиц  $\gamma'$ -фазы в монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) только после старения при 973 К в течение 7 часов, а при меньших временах старения такие исследования в работе не приводятся. В работе отсутствуют гистограммы размеров частиц  $\gamma'$ -фазы от времени старения.

3. Имеются неточности и опечатки по тексту диссертации. В частности, на странице 67 в тексте указано, что [001]-монокристаллы находятся в однофазном состоянии после закалки 1573 К, 1.5 часа, а в методике и в автореферате указана закалка при 1550 К в течение 1 часа; на странице 85 на рисунке 3.9 ось “у” обозначена как температурный гистерезис, что соответствует тексту диссертации, а внутри рисунка 3.9 “термический гистерезис”...

Указанные замечания не затрагивают основных выводов работы и положений, выносимых на защиту, и не влияют на общую высокую оценку работы, ее научную ценность и полезность проведенных исследований. Диссертационная работа О.А. Куц является законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне.

**Заключение**

Диссертационная работа Куц Ольги Анатольевны «Эффект памяти формы и сверхэластичность при термоупругом  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситном превращении в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb» 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, Куц Ольга Анатольевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа, автореферат диссертации и отзыв обсуждены и одобрены на научном семинаре лаборатории материаловедения сплавов с памятью формы ИФПМ СО РАН. Протокол № 41 от «17» ноября 2016 г.

Председатель семинара



А.И. Лотков

Отзыв составил Лотков Александр Иванович, доктор физ.-мат. наук (специальность – 01.04.07 Физика конденсированного состояния), профессор, зав. лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы ИФПМ СО РАН

Тел: 8(3822)49-26-96,

e-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4,

Тел: +7 (3822) 49-18-81,

E-mail: root@ispms.tomsk.ru

<http://www.ispms.ru>