

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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.

В настоящее время сформирован большой класс сплавов с эффектом памяти формы и сверхэластичностью, главной особенностью которых является термоупругое мартенситное превращение, которое может развиваться при изменении температуры, под действием внешних приложенных напряжений и магнитного поля. Одними из перспективных сплавов, испытывающих термоупругие мартенситные превращения, являются неупорядоченные сплавы на основе железа с  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситными превращениями ( $\gamma$  – гранецентрированная кубическая решетка,  $\alpha'$  – объемно-центрированная тетрагональная решетка). Известно, что в поли- и монокристаллах неупорядоченных сплавов на основе железа, таких как FeNiCoTi, FeNiCoAlTaV и FeNiCoAlNbV выделение дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы, атомно-упорядоченной по типу  $L1_2$  и когерентно связанной с высокотемпературной фазой, приводит к развитию термоупругого  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения. Термоупругий характер  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения в этих сплавах на основе железа обусловлен тем, что частицы  $\gamma'$ -фазы, с одной стороны, повышают уровень прочностных свойств высокотемпературной фазы, а с другой стороны, уменьшают величину температурного гистерезиса  $\Delta T = A_f - M_s$  в 10–15 раз ( $M_s$  – температура начала прямого МП при охлаждении,  $A_f$  – температура конца обратного МП при нагреве) и изменяют деформацию с инвариантной решеткой от скольжения к двойникованию по сравнению с нетермоупругим  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситным превращением в сплавах на основе железа. При развитии термоупругого  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения в моно- и поликристаллах сплавов FeNiCoTi наблюдали эффект памяти формы величиной до 2.5 %, а в поликристаллах FeNiCoAlTaV и FeNiCoAlNbV сверхэластичность. Причем в поликристаллах сплава FeNiCoAlTaV с острой текстурой  $\{035\}\langle 100 \rangle$  величина сверхэластичности при деформации растяжением достигала аномально больших значений 13 %, которые превышали деформацию решетки для данной ориентации  $\epsilon_0 = 8.7$  % при  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситном превращении, причина, которой до конца остается не ясной.

Вышесказанное определяет актуальность диссертационной работы О.А. Куц, которая посвящена экспериментальному исследованию влияния упорядоченных частиц  $\gamma'$ - и  $\beta$ - фаз и атомов бора на закономерности развития термоупругих  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситных превращений в [001]-монокристаллах сплавов Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) и выяснению условий развития аномально больших обратимых деформаций. Исследования на монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), во-первых, дают уникальную возможность из-за отсутствия границ зерен подавить развитие хрупкой интерметаллической  $\beta$ - фазы, которая выделяется в поликристаллах по границам зерен; во-вторых, позволяют проверить теоретические значения величины деформации превращения при

термоупругом  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситном превращении и получить новые данные, отсутствующие до сих пор в литературе, по влиянию времени старения при одной температуре старения на величину деформации превращения в экспериментах по изучению эффекта памяти формы и сверхэластичности.

Автор диссертационной работы, благодаря удачному выбору ориентации и используя современные методики исследований – электронная просвечивающая микроскопия, механические испытания на растяжение в широком температурном интервале – получила ряд новых важных результатов по развитию термоупругого  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения в монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %). В качестве наиболее важных из них отметим следующие:

– Показано, что термоупругий характер  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb без бора и с бором достигается в результате выделения наноразмерных частиц  $\gamma'$ -фазы  $(\text{FeNiCo})_3(\text{AlNb})$  размером 3–16 нм и объемной долей до 15–20 %. При старении 973 К в течение 10 часов в кристаллах FeNiCoAlNb 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  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения в них наблюдается сверхэластичность величиной 5.0–6.5 % в температурном интервале от 77 К до 293 К.

– Установлено, что бор в монокристаллах FeNiCoAlNbB замедляет процессы старения, понижает температуру начала прямого  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения, подавляет образование  $\beta$ -фазы и увеличивает температурный гистерезис  $\Delta T^\circ$  и механический гистерезис  $\Delta\sigma$  по сравнению с кристаллами без бора при одних условиях старения (температура и время старения).

– Впервые показано, что величина температурного гистерезиса  $\Delta T^\circ$  в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb в экспериментах по исследованию эффекта памяти формы под нагрузкой при старении при 973 К зависит от размера частиц  $\gamma'$ -фазы. При размере частиц  $\gamma'$ -фазы  $d \leq 3$  нм наблюдается эффект стабилизации  $\alpha'$ -мартенсита, а при  $d > 5$  нм нет.

– Впервые при температуре испытания 77 К в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb с размером частиц  $\gamma'$ -фазы  $d \leq 3$  нм обнаружена аномально большая величина сверхэластичности 15.3 %, которая в 2 раза больше теоретического значения величины деформации решетки  $\varepsilon_0 = 8.7$  % для кристаллов данной ориентации при растяжении для  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения. Показано, что физическая причина аномально большой обратимой деформации в [001]-монокристаллах FeNiCoAlNb с размером частиц  $\gamma'$ -фазы  $d \leq 3$  нм связана с развитием вначале  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения под нагрузкой и затем упругого двойникования по плоскостям  $\{110\}$  в кристаллах  $\alpha'$ -мартенсита. Увеличение времени старения при 973 К приводит к уменьшению величины деформации превращения в экспериментах по изучению сверхэластичности до 6 %, к увеличению температурного интервала сверхэластичности и к уменьшению величины механического  $\Delta\sigma$  гистерезиса.

Достоверность экспериментальных результатов, научных положений и выводов обеспечивается корректностью постановки решаемых задач, их физической обоснованностью, высоким уровнем экспериментальных

исследований с применением современных методов исследования – электронной микроскопии, систематическим исследованием зависимости функциональных свойств (эффекта памяти формы и сверхэластичности) в монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) без бора и с бором с термоупругим  $\gamma$ – $\alpha'$ -мартенситным превращением в зависимости от времени старения или размера частиц  $\gamma'$ -фазы при деформации растяжением – сопоставимостью с данными других авторов, корректной обработкой экспериментальных результатов и полнотой их анализа с применением теоретических оценок, разработкой термодинамического описания развития мартенситных превращений под нагрузкой в сплавах с различным размером дисперсных частиц.

Положения, выносимые на защиту, и выводы диссертации являются обоснованными и следуют из результатов работы. Они обоснованы корректностью постановки цели и задач исследования по актуальной теме. Состоятельность выдвинутых автором положений проверена в ходе проведения научных экспериментов. Автореферат правильно и достаточно полно отражает содержание диссертации, давая ясное представление о постановке исследования и основных результатах.

Основные результаты исследований были представлены и обсуждались на целом ряде авторитетных российских и зарубежных конференциях. Основное содержание работы изложено в 24 публикациях, 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).

Практическая значимость полученных в работе результатов заключается в возможности их использования при разработке и создании новых сплавов с заданными функциональными свойствами на железной основе, и как звукопоглощающих материалов в качестве демпфирующих элементов, актюаторов и сенсорных датчиков.

Однако в работе имеются следующие недостатки:

1. В работе не даны погрешности в определении элементного состава монокристаллов сплавов Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb(0.05B) (ат. %).

2. В разделе 3.1 представленной работы сказано, что объемная доля частиц  $\gamma'$ -фазы при старении при 973 К в течение от 0.5 до 10 часов составляет 15–20 %. Почему объемная доля частиц  $\gamma'$ -фазы практически не зависит от времени старения при одной температуре старения и возможно, ли рентгеноструктурным анализом определить объемную долю частиц?

3. В работе на стр.80 написано, что на упрочнение исходной фазы при скольжении может оказывать влияние упорядочение в частицах и оценка вклада от упорядочения в частицах составляет 20% от общего эффекта упрочнения. Однако в работе не показано, каким образом была сделана эта оценка.

4. В разделе 4.1 сказано, что бор в кристаллах находится в твердом растворе. Как это отражается на параметре решетки сплава?

5. В работе имеются неточности и опечатки. Например, на стр.119 рис.4.3. Из подписи к рис 4.3. не понятно какое состояние описывает кривая 1 – однофазное после закалки или после старения и почему на рис.4.3, в температурном интервале от 77К до 200 К данные показаны залитыми и незалитыми квадратами и кружками.

Вышесказанные замечания, имеющие частный характер, не влияют на общую, высокую оценку работы Куц О.А., которая выполнена на высоком научном уровне, содержит оригинальные и достоверные научные результаты. Автором продемонстрировано хорошее владение методами современной экспериментальной физики, глубокое понимание механизмов термоупругого мартенситного превращения.

Диссертационная работа Куц О.А. является законченным исследованием, выполненным на высоком методическом уровне и, несомненно, представляет научный и практический интерес для дальнейшей разработки механизмов термоупругих мартенситных превращений в высокопрочных сплавах на основе железа. Диссертация хорошо оформлена. Считаю, что по объему выполненных исследований, их актуальности и научному уровню диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям ВАК ( п. II. 9-11 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а её автор Куц О.А. 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», (634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, тел. +7(3822) 65-39-67, www.tsuab.ru, e-mail:pk@tsuab.ru)

доктор физико-математических наук,  
доцент (специальность 01.04.07- физика  
конденсированного состояния)

Соловьева Юлия Владимировна

Верно

Проректор по НР ТГАСУ



В.А. Клименов

Дата: 7.12.16