

УТВЕРЖДАЮ

Проректор МГУ им. М.В. Ломоносова

доктор физико-математических наук

профессор А.А. Федянин

«17» ИЮНЯ 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Шишкина Дениса Александровича «Магнитные и магнитотепловые свойства быстрозакаленных сплавов на основе редкоземельных металлов и на основе железа», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Диссертационная работа Д.А. Шишкина посвящена исследованию магнитных свойств, главным образом, магнитокалорического эффекта (МКЭ) в широком классе материалов, на основе редкоземельных металлов и на основе железа, подвергнутых быстрой закалки из расплава. Состав исследуемых аморфных материалов варьируется, оказывая влияние на величину МКЭ, что также является предметом исследования данной работы. Сплавы и соединения, обладающие магнитокалорическим эффектом (МКЭ), представляют интерес в качестве материалов для магнитного охлаждения, которые потенциально эффективнее газокompрессионных холодильников. Основным материалом, который в настоящее время применяется в качестве рабочего тела для магнитного охлаждения в области комнатной температуры, является гадолиний. Однако с точки зрения практического применения наряду со стоимостными характеристиками является важным, чтобы материал обладал хорошими механическими свойствами, коррозионной стойкостью и высокими магнитотепловыми характеристиками в заданном интервале температур. К числу объектов, являющихся потенциальными кандидатами для использования в магнитных рефрижераторах, могут быть отнесены различные материалы, получаемые по методу быстрой закалки. Отличительной особенностью таких сплавов является возможность путем изменения состава сплавов в широких пределах изменять рабочий интервал температур. Кроме того, быстрая закалка из расплава позволяет в аморфном состоянии получать сплавы переменного состава, и, соответственно, изменять температуру магнитного упорядочения.

Несмотря на достаточно продолжительное исследование аморфных сплавов на основе редкоземельных металлов и на основе железа, целый ряд вопросов остается невыясненным, в частности, не установлена природа различий в свойствах аморфных и кристаллических интерметаллических соединений с большой концентрацией редкоземельного металла,

отсутствуют экспериментальные данные о МКЭ в них. Хотя быстрозакаленные магнитомягкие сплавы на основе железа обладают невысокими магнитотепловыми характеристиками, они также представляют интерес с точки зрения их возможного использования для магнитного охлаждения, учитывая их невысокую стоимость и коррозионную стойкость. Вопрос о стабильности их магнитотепловых свойств при термомеханических воздействиях остается открытым. В связи с вышеизложенным, тема диссертационной работы Д.А. Шишкина без сомнения является актуальной.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 161 страниц, включая 64 рисунка, 9 таблиц и список цитированной литературы из 191 наименований. Результаты диссертационной работы прошли достаточную апробацию. По теме диссертации автором опубликовано 7 статей в ведущих российских зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК и в базы данных Scopus и Web of science. Результаты проведенных исследований отражены в 22 тезисах докладов, представленных на научных конференциях и семинарах различного уровня.

Введение посвящено обоснованию актуальности темы диссертационной работы. Во введении сформулированы цель и задачи исследования, отмечены научная новизна, научная и практическая значимость работы, приведены защищаемые положения.

В первой главе диссертации обсуждается природа магнитокалорического эффекта и методы его исследования, представлены результаты анализа литературных данных о магнитных и магнитотепловых свойствах аморфных сплавов. Особое внимание уделено сплавам типа R-M (M - 3d переходный металл) с большим содержанием редкоземельного металла, а также многокомпонентным быстрозакаленным сплавам на основе железа. Отмечено, что опубликованные данные о магнитных свойствах аморфных сплавов R-M и магнитном состоянии 3d переходного металла имеют противоречивый характер. Для большого количества аморфных сплавов в литературе отсутствуют данные о величине магнитокалорического эффекта. На основе проведенного анализа имеющихся в литературе данных в конце обзора представлена постановка задачи исследования.

Во второй главе описана методика синтеза быстрозакаленных сплавов и условия термомеханической обработки образцов, представлены методы аттестации полученных образцов, описаны методики измерения теплоемкости, электросопротивления и магнитных характеристик, в том числе в импульсных магнитных полях и с использованием ядерного магнитного резонанса.

Третья глава посвящена исследованию влияния сверхбыстрой закалки расплава на магнитное состояние, магнитокалорический эффект и другие физические свойства бинарных сплавов типа Gd₃M (M = Fe, Co, Ni).

В четвертой главе представлены результаты исследования различных замещений на магнитные и магнитотепловые свойства аморфных квазибинарных сплавов с соотношением R и M атомов 3:1. Замещения проводятся как в подрешетке RЗМ, так и в подрешетке 3d – переходного металла. В этой же главе обсуждаются результаты исследования влияния замещения гадолиния атомами тербия на величину магнитокалорического эффекта в системе быстрозакаленных сплавов $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$.

В пятой главе приводятся результаты исследования влияния замещений и термомеханической обработки аморфных железосодержащих сплавов на их магнитотепловые свойства.

Каждая глава диссертации сопровождается достаточно подробным заключением с указанием основных публикаций. В конце диссертации сформулированы общие выводы, которые отражают наиболее важные результаты работы в целом.

В качестве **новых и наиболее важных результатов** можно отметить следующие:

Обнаружено, что аморфизация антиферромагнитных интерметаллических соединений Gd_3Co и Gd_3Ni приводит к появлению достаточно большого магнитного момента на атомах 3d переходного металла. Тип магнитного порядка может измениться от антиферромагнитного к ферромагнитному.

На примере интерметаллических антиферромагнитных соединений с большим содержанием редкоземельного элемента показано, что аморфизация может приводить к существенному улучшению (на порядок величины) их магнитокалорических характеристик.

В результате различных замещений в R–M сплавах температура, при которой наблюдается максимальный МКЭ, варьируется в достаточно широких пределах. При этом величина МКЭ изменяется или сохраняется практически неизменной, что привлекательно для использования в каскадных рефрижераторах.

Термомеханическая обработка многокомпонентных сплавов на основе железа, не содержащих редкоземельные металлы, практически не оказывает влияние на их магнитотепловые свойства.

Практическое значение диссертационной работы заключается в том, что полученные данные о влиянии аморфизации соединений с высоким содержанием редкоземельного металла на их магнитные и магнитотепловые свойства могут быть использованы при анализе результатов исследования роли локальной атомной структуры в формировании магнитного упорядочения и магнитного состояния атомов переходного металла, а также могут представлять интерес для создания на их основе материалов для магнитного охлаждения в различных температурных интервалах, включая как область температур выше, так и ниже комнатной.

Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается использованием аттестованных образцов и применением стандартных методик измерений. Полученные экспериментальные результаты согласуются между собой и существующими литературными данными.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1. В главе 3 для быстрозакаленного сплава Gd_3Co проведена оценка индуцированного магнитного момента на атомах Co из измерений намагниченности насыщения ($1.62 \mu_B$) и экспериментальных данных ЯМР спектроскопии ($1.12 \mu_B$). Полученные отличающиеся значения никак не сравниваются между собой и с литературными данными для близкого по составу сплава $Gd_{65}Co_{35}$ ($0.85 \mu_B$).
2. В главе 4 диссертации автором проведен анализ зависимости величины отношения случайной магнитной анизотропии и обменного взаимодействия ($\alpha = D/J$) от содержания тербия для быстрозакаленных сплавов $(Gd_{1-x}Tb_x)_{75}Co_{25}$. Почему то такого анализа не было сделано для сплавов системы $(Gd_{1-x}Tb_x)_{12}Co_7$.
3. В диссертации показано, что аморфизация сплавов типа Gd_3M приводит к ферримагнитному упорядочению магнитных моментов атомов. Однако использование модели приближения к насыщению в этом случае представляется не совсем корректным, поскольку в высоких магнитных может происходить «скашивание» магнитных моментов подрешеток. Определенный таким образом магнитный момент $3d$ переходного металла может оказаться заниженным.
4. В общих выводах по диссертации утверждается, что появление индуцированного магнитного момента на атомах $3d$ переходного металла после аморфизации является следствием перестройки локальной атомной структуры и электронной структуры. Однако в работе не приводятся результаты экспериментов, прямо свидетельствующие об этом. На наш взгляд, это предположение недостаточно обосновано и требует дополнительного обсуждения.
5. При обсуждении термомеханической стабильности магнитокалорического эффекта сплавов на основе железа автором был выбран режим термомеханической обработки: отжиг при температуре 623 K в течение 30 минут под действием растягивающих напряжений 210 МПа . Чем обусловлен выбор таких значений температуры и нагрузки? В диссертации это никак не обсуждается.
6. В тексте диссертации и автореферата встречаются погрешности в оформлении и опечатки (например, на стр. 19 автореферата для обозначения частей рис. 7 используются латинские буквы, а в подписи - русские). Помимо этого, в тексте диссертации один и тот же сплав обозначается по-разному, например, Gd_3Co и $Gd_{75}Co_{25}$.

Отмеченные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы и ее научную и практическую значимость.

Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствуют цели и задачам исследования. Работа ясно изложена и достаточно хорошо оформлена за исключением небольшого числа опечаток и стилистических неточностей. Личный вклад автора в диссертационную работу не вызывает сомнения. Автореферат полностью отражает содержание и основные результаты диссертации.

Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательских организациях и вузах, занимающихся исследованиями в области физики магнитных явлений и разработкой новых магнитных материалов, в частности, в МГУ им. М.В. Ломоносова, ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН, ИФТТ РАН, НИТУ «МИСиС», ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН, УрФУ им. Б.Н. Ельцина, ЧелГУ.

Диссертация Шишкина Дениса Александровича «Магнитные и магнитотепловые свойства быстрозакаленных сплавов на основе редкоземельных металлов и на основе железа» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой получены новые результаты. По актуальности темы исследования, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов, обоснованности выводов и положений представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Шишкин Денис Александрович, заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры физики твердого тела. Протокол № 1 от 30 августа 2018 г. Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук Терёшиной Ириной Семёновной.

Заведующий кафедрой
физики твердого тела,
доктор физ.-мат. наук, профессор



Илюшин А.С.

Вед. научный сотрудник
доктор физ.-мат. наук


Терёшина И.С.

119991, Москва, Ленинские горы, д.1
Телефон: (495) 939-10-00, Факс: (495) 939-01-26
<http://www/msu.ru> e-mail: info@rector.msu.ru

С отзывом ознакомлен

 / Шишкин Д.А.
19.09.2018

Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1.

Телефон / факс: +7 (495) 939-10-00, +7 (495) 939-01-26

E-mail: info@rector.msu.ru

www.msu.ru

Основные научные направления

1. Дифракционные методы исследования кристаллов
2. Исследование природы магнитных, магнитоупругих и магнитоэлектрических взаимодействий в новых магнитных материалах на базе редкоземельных и переходных элементов
3. Исследование магнитных свойств и обменных взаимодействий в кристаллических и аморфных сплавах редкоземельных металлов
4. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. Effect of co-site dilution on the magnetism of RCO_5 (R= Gd, Y) compounds / S.A. Nikitin, A.E. Bogdanov., A.V. Morozkin, A.V. Knotko, V.O. Yapaskurt, I.A. Ovchenkova, A.V. Smirnov, R. Nirmala, S. Quezado, S.K. Malik // *Materials Research Express*. – 2018. – V. 5, №. 3. – P. 036109.
2. Magnetocaloric properties of hydrogenated Gd, Tb and Dy / V.B. Chzhan, I.S. Tereshina, E.A. Tereshina-Chitrova, G.S. Burkhanov, G.A. Politova, H. Drulis // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017.
3. The magnetocaloric effect and magnetic transitions in hydride compounds: $GdNiH_{3,2}$ and $TbNiH_{3,4}$ / A.I. Smarzhevskaya, S.A. Nikitin, V.N. Verbetsky, W. Iwasieczko, A.N. Golovanov // *Solid State Phenomena*. – Trans Tech Publications, 2015. – V. 233. – P. 243-246.
4. The change of crystallite sizes and magnetocaloric effect in rapidly quenched dysprosium / A.I. Zvonov, N.Yu. Pankratov, D.Yu. Karpenkov, A.I. Smarzhevskaya, A.Yu. Karpenkov, S.A. Nikitin // *Physica Status Solidi*. – 2014. – V. 11, №. 5-6. – P. 1149-1154.
5. Сверхтонкие магнитные взаимодействия в сплавах системы $Tb(Fe_{1-x}Al_x)_2$ / А.С. Илюшин, А.А. Опаленко, А.И. Фиров, Е.В. Солодов, З.С. Умхаева // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56, №. 3. – С. 488-491.

6. Multifunctional phenomena in rare-earth intermetallic compounds with a Laves phase structure: Giant magnetostriction and magnetocaloric effect / I. Tereshina, J. Cwik, E. Tereshina, G. Politova, G. Burkhanov, V. Chzhan, A. Ilyushin, M. Miller, A. Zaleski, K. Nenkov, L. Schultz // IEEE Intelligent Transportation Systems Magazine. – 2014. – V. 50, № 11. – P. 2504604.
7. Changes in magnetic state of $Y_2(Fe,Mn)_{17}-H$ systems: Regularities and potentialities / W. Iwasieczko, N.Yu. Pankratov, E.A. Tereshina, S.A. Nikitin, I.S. Tereshina, K.P. Skokov, A.Yu. Karpenkov, R.M. Grechishkin, H. Drulis // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 587. – P. 739–746.
8. Magnetocaloric effect and magnetic phase transitions in nanocrystalline rare-earth metals: Tb, Dy, and Gd / N.Y. Pankratov, A.I. Zvonov, D.Y. Karpenkov, A.I. Smarzhenskaya, A.Y. Karpenkov, S.A. Nikitin // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2013. – V. 77, №. 10. – P. 1268-1271.
9. Рентгеновское и мессбауэровское исследования разбавленных фаз лавеса $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$ / А.С. Илюшин, А.А. Опаленко, А.И. Фиров, Е.В. Солодов, З.С. Умхаева // Перспективные материалы. – 2012, № 3. – С. 92–95.
10. Илюшин, А.С. Столетие открытия дифракции рентгеновских лучей / А.С. Илюшин, М.В. Ковальчук // Кристаллография. – 2012. – Т. 57, № 5. – С. 693–703.
11. Структурные и магнитные фазовые превращения в разбавленных фазах Лавеса $Pr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ / А.А. Опаленко, А.С. Илюшин, А.И. Фиров, Е.В. Солодов, З.С. Умхаева // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – №. 10. – С. 1963–1968.
12. Рентгеноструктурные, мессбауэровские и магнитные исследования сплавов системы $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ / Е.В. Солодов, А.А. Опаленко, А.И. Фиров и А.С. Илюшин, З.С. Умхаева // Вестник Московского Университета. Серия. – 2011. – Т. 3, № 3. – С. 59–63.



Н.Б. Баранов