

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Марченковой Елены Борисовны
**«Разработка и исследование сплавов на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ с эффектом памяти
формы»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

Разработка новых эффективных способов получения перспективных металлических материалов с улучшенными физико-механическими свойствами является одним из приоритетных направлений современной физики конденсированного состояния. Диссертационная работа Е.Б. Марченковой посвящена изучению закономерностей влияния исходного структурно-фазового состояния, температуры и пластической деформации на механические свойства и морфологию многокомпонентных сплавов на основе Ni_2MnGa . Несмотря на вековую историю открытия ферромагнетизма в сплавах Гейслера, исследования сплавов Ni_2MnGa являются актуальными и в настоящее время, поскольку их уникальные свойства, такие как память формы и сверхупругость, существенно зависят от состава, условий термообработки, деформации и магнитного поля. Ферромагнитные сплавы на основе Ni_2MnGa демонстрируют особые функциональные характеристики, обусловленные магнитоуправляемыми термоупругими мартенситными превращениями – именно для этих сплавов обнаружено управляемое магнитным полем максимальное изменение линейных размеров (до 6%), которое соответствует пределу деформации для мартенситных превращений. Эти сплавы являются перспективными материалами в различных областях – в спинтронике для создания элементов хранения информации, для разработки термочувствительных силовых устройств и даже для создания магнитных холодильников.

Создание новых материалов с улучшенными физико-химическими свойствами невозможно без установления механизмов и процессов, протекающих при термообработке и деформации. Однако, результаты исследования зачастую противоречивы и неоднозначны; отсутствует детальное понимание механизмов, ответственных за структурные и механические свойства. Это обусловлено большим количеством факторов, влияющих на микроструктуру, фазовые превращения и физико-химические свойства, которые существенным образом зависят от подготовки образцов, их химического состава, варьирования температуры, способов деформации.

Ключевой особенностью и целью диссертационной работы Марченковой Е.Б. является установление режимов и способов обработки объемных сплавов с использованием термообработки, включая закалку расплава, большие пластические деформации кручение

под высоким давлением, достигаемых как традиционными, так и новыми, развиваемыми в последние годы методами обработки. Большое внимание уделено изучению влияния многокомпонентного легирования сплавов, его роли в реализации термоупругих мартенситных переходов, а также механической устойчивости и пост-деформационной рекристаллизации в зависимости от температуры отжига и степени деформации сплавов. Таким образом, представленная к защите диссертация Е.Б. Марченковой полученные диссертантом результаты представляются актуальными как в фундаментальной, так и в практической области.

Структура, оформление диссертации, публикации

Диссертация хорошо структурирована, состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы. Общий объем работы 175 страниц, включая 128 рисунков, 28 таблиц, 162 наименования цитированной литературы. Основные результаты и выводы диссертации отражены в 9 научных статьях в ведущих рецензируемых журналах из Перечня ВАК, 1 главе в монографии, были неоднократно представлены на российских и международных конференциях и присутствуют в 21 тезисе докладов. Автореферат и опубликованные статьи отражают основное содержание диссертации.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируются ее цель и задачи, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан обзор имеющихся данных о термоупругих мартенситных превращениях в сплавах Гейслера на основе Ni–Mn–Ga; установлена необходимость дальнейших исследований влияния легирования, температуры и деформации в многокомпонентных сплавах; поставлена цель и определены задачи диссертационной работы.

Во второй главе автором обоснован выбор сплавов и методов исследования. Указаны способы получения и обработки тройных, четырех- и пяти-компонентных сплавов. Проведена их аттестация, структурный и фазовый анализ, микроскопические исследования, исследованы кинетические, магнитные, термодинамические и механические свойства.

В третьей главе приведены результаты исследования влияния стехиометрии на температуры мартенситных переходов, фазовый состав, микроструктуру и свойства тройных сплавов квазибинарных разрезов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ и $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$. Установлены температурно-концентрационные зависимости термоупругих мартенситных превращений и магнитного перехода, а также типы и параметры кристаллических решеток аустенита и мартенситных фаз и их ориентационные соотношения. Построена уточненная фазовая диаграмма магнитных и мартенситных переходов в сплавах $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_{25}$ ($15.25 \leq x \leq 25$) и

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ ($25 \leq x \leq 31$) и установлено, что закономерности в фазовых переходах между мартенситными и тетрагональными структурами определяются электронной концентрацией.

В четвертой главе исследованы четырех- и пятикомпонентные сплавы на основе Ni_2MnGa ; выполнены исследования структурных, магнитных и кинетических свойств. Найдены ориентационные соотношения L_{21} и мартенситных фаз. Установлено резкое увеличение температуры термоупругого мартенситного превращения при двойном легировании Cu и Co ($\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5-x}\text{Ga}_{21}$) и Co ($\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Co}_x\text{Mn}_{30-x}\text{Ga}_{20}$) до значений превышающих температуры в других ферромагнитных сплавах Гейслера.

В пятой главе представлены результаты по закалке сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$, исследованы магнитные свойства и электросопротивление, выполнен тщательный микроскопический анализ образцов. Показано, что сверхбыстрая закалка обуславливает гомогенность и ультрамелкозернистую структуру сплавов (доказывается сужением температурного гистерезиса электросопротивления и магнитной восприимчивости), это приводит к значительному возрастанию термоциклической прочности и пластичности образцов при термоупругом мартенситном превращении и эффектах памяти формы. Особо следует отметить очень хорошее качество и большую информативность микроэлектронограмм и карт распределения двойниковой зеренной микроструктуры, полученных методом ДОРЭ РЭМ и представленных в этой главе.

В шестой главе представлены результаты по влиянию мегапластической деформации кручением под высоким давлением на структуру и свойства тройных и четверных сплавов. Этот метод используется недавно и признан одним из эффективных способов получения необычных структур, включая нанокристаллические и аморфные структуры, которые демонстрируют уникальные физические и механические свойства. В диссертационной работе впервые установлена трансформация структуры $B2(\text{ОЦК}) \rightarrow A2(\text{ОЦК}) \rightarrow A1(\text{ГЦК})$ с ростом давления и деформации в аустенитных и мартенситных сплавах. Отжиг при высоких температурах приводит к рекристаллизации в ультрамелкозернистую структуру и атомному упорядочению по типу L_{21} . Обнаружен эффект подавления термоупругого мартенситного превращения при 130 К в наноструктурированном аустените. Пластическая деформация кручением под высоким давлением приводит к отрицательному температурному коэффициенту электросопротивления и магнитоупорядоченному состоянию.

В заключении работы суммированы основные результаты и выводы, в полной мере отвечающие поставленным цели и задачам.

Таким образом, диссертационная работа представляет собой цельное, завершенное исследование, начинающееся с определения цели и объектов исследования, постановки задач, обоснованного выбора методов, анализа результатов и формулировки выводов.

Научная новизна диссертационной работы

Основными важными и новыми научными результатами и выводами данной работы, которые вносят существенный вклад в развитие фундаментальных и прикладных представлений являются выводы о роли и влиянии легирования, сверхбыстрой закалки из расплава и большой пластической деформации на структуру и свойства сплавов системы Ni_2MnGa . Конкретно: для сплавов квазибинарного разреза NiMn-NiGa и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}\text{-Ni}_{75}\text{Ga}_{25}$ определены полные температурно-концентрационные зависимости термоупругих мартенситных превращений. Установлены типы и параметры кристаллических решеток, а также ориентационные соотношения аустенита и мартенситных фаз 2M, 10M и 14M. Измерены температуры магнитного и мартенситных превращений в широком диапазоне химических составов. Полученные в данной работе результаты расширяют современные представления о влиянии состава многокомпонентных сплавов, температурной обработки, и мегапластической деформации под давлением на микроструктуру, магнитные и механические свойства. Представленные результаты получены впервые и несут в себе научную ценность и новизну, о чем свидетельствует их публикация в научных журналах.

Степень обоснованности результатов работы гарантируется физической ясностью поставленных задач, адекватностью и большим разнообразием используемых современных подходов и методов, внутренней непротиворечивостью и доказательностью обсуждения результатов, воспроизводимостью полученных данных и их согласием с известными экспериментальными данными и представлениями.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

Научная значимость кандидатской диссертационной работы Е.Б. Марченковой в области физики конденсированного состояния связана с развитием и углублением представлений о кинетике и механизмах формирования структуры сплавов системы Ni_2MnGa в зависимости от легирования, температуры, степени и способа деформации. Практическое значение работы заключается в разработке целого ряда различных способов термической и термомеханической обработки исходных сплавов с использованием традиционных и новых методов. В результате проведенных исследований достигнуто понимание закономерностей изменения микроструктуры, магнитных и механических свойств в зависимости от исходной структуры, от легирующих добавок и их концентраций, типа закалки и мегапластической деформации под давлением.

Диссертация написана грамотно, автореферат соответствует содержанию диссертации. Все результаты работы хорошо проиллюстрированы, выводы логически вытекают из содержания диссертации.

Диссертационная работа соответствует пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и

органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», пункту 2 «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы» и пункту 3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Вопросы и критические замечания

1. Каким образом проводилось легирование и как контролировалось совместное легирование Cu и Co взамен Ni или Co взамен Ga. На мой взгляд, имеется разногласие с приведенными составами (сплавы $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5-x}\text{Ga}_{21.5}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Co}_x\text{Mn}_{30-x}\text{Ga}_{20}$).
2. Существуют ли энергетические или размерные критерии предпочтительности замещения легирующей примесью той или иной позиции? Чем обоснован выбор легирующих примесей?
3. Стр.70. При обсуждении магнитных свойств сплавов сделан вывод о согласии с «известными данными» без приведения соответствующих ссылок.
4. Стр.94-97. Рис.4.19-4.23. Можно ли предположить механизм, ответственный за аномалии в зависимости критических температур от концентрации? Поскольку имеется зависимость от соотношения e/a , то это должен быть электронный механизм.
5. Стр.138, Рис. 6.20. Не указаны сплавы, для которых приведены дифракционные рентгенограммы.
6. Стр.142. Какой тип упорядочения в «нанокристаллической магнитоупорядоченной фазе» после КВД?

Сделанные замечания не снижают ценности и высокой положительной оценки диссертационной работы, квалификации, роли и вклада ее автора.

Заключение

Диссертация Е.Б. Марченковой выполнена на высоком современном научном уровне, является законченным и самостоятельным исследованием, в котором с использованием широкого набора экспериментальных методов решена важная и актуальная научная задача установления основных закономерностей и механизмов термоупругих мартенситных превращений, эволюции микроструктуры при закалке, деформации и последующей рекристаллизации сплавов на основе Ni_2MnGa . Исследования, выполненные автором диссертации, вносят существенный вклад в решение важной научной задачи физики

конденсированного состояния по разработке методов синтеза и способов термической и механотермической обработки наиболее перспективных для практического применения ферромагнитных сплавов на основе Ni_2MnGa .

Работа соответствует требованиям ВАК и пункту 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, а ее автор Е.Б. Марченкова заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук, согласно пунктам 1, 2 и 3 паспорта специальности 01.04.07.

Главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии
и спектроскопии, доктор физико-математических наук,
специальность 02.00.21-химия твердого тела
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

Н. И. Медведева
Дата: 02.12.2019

Адрес организации: 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
химии твердого тела УрО РАН, www.ihim.uran.ru,
E-mail: medvedeva@ihim.uran.ru, тел. +7 (343) 362-3554.

Подпись Медведевой Н.И. заверяю
Ученый секретарь ФГБУН
Институт химии твердого тела УрО РАН

Доктор химических наук



Т.А. Денисова
Дата: 02.12.2019

С о с л о в н о м о д о в е с т в е н н ы м

03.12.2019

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Медведева Надежда Ивановна

Ученая степень, звание: доктор физико-математических наук, специальность 02.00.21 – химия твердого тела, снс

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Должность: главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Тел.: (343) 362-3554

E-mail: medvedeva@ihim.uran.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. **N.I. Medvedeva**, O.Y. Kontsevoi, A.J. Freeman, J.H. Perepezko, Deformation behavior of Mo_5SiB_2 // *Intermetallics*, 90, 54-57 (2017).
2. **N.I. Medvedeva**, D.C. Van Aken, J.E. Medvedeva. First-principles study of phosphorus embrittlement in austenitic steels with k-carbide precipitates // *Computational Materials Science*, 138, 105-110 (2017).
3. E.V. Shalaeva, **N.I. Medvedeva**, A.F. Prekul, E.O. Smirnova, S.V. Smirnov, N.I. Shchegolikhina, I.O. Selyanin. "Ordering effect on the mechanical, electronic and magnetic properties of the β -based non-canonical approximant phases: $\beta\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{17}$, $\eta\text{-Al}_{50}\text{Cu}_{44}\text{Fe}_6$ and $\phi\text{-Al}_{47.5}\text{Cu}_{49.5}\text{Fe}_3$ " // *Philosophical Magazine*, V. 97, P. 1024-1046 (2017).
4. D.V. Suetin, **N.I. Medvedeva**, Structural, electronic and magnetic properties of η -carbides $\text{M}_3\text{W}_3\text{C}$ ($\text{M} = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) // *J. Alloys Comp.* 681, 508-515 (2016).
5. **N.I. Medvedeva**, D. Van Aken, J.E. Medvedeva, Magnetism in bcc and fcc Fe with carbon and manganese // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 22, 316002 (2010).
6. **N.I. Medvedeva**, Yu.N. Gornostyrev, A.J. Freeman. "Solid solution softening and hardening in the group-V and group-VI bcc transition metals alloys: First-principles calculations and atomistic modeling // *Phys. Rev. B* 76, 212104 (2007).

Ученый секретарь ИХТТ УрО

Д.Х.Н.



Т.А. Денисова