

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

ФГБОУ ВО «ЧелГУ»

И.В. Бычков

«2» декабря 2019 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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

Создание новых конструкционных и функциональных материалов различного назначения является важной целью мирового экономического развития науки, техники и технологий. Известно, что использование нагрева, электрического тока, механических воздействий, магнитных полей позволяет реализовать термоупругое мартенситное превращение и целый ряд уникальных физических явлений, таких как память формы, гигантские сверхупругость, магнитокалорический эффект и ряд других, которые выделяют так называемые интеллектуальные или smart-материалы, являющиеся их носителями, в особый отдельный класс практически важных функциональных материалов. В технике необходимы такие магнитные smart-материалы, которые могут быть использованы в более широких температурных, силовых и иных практически важных условиях, а с другой стороны, их хрупкость в обычном поликристаллическом состоянии исключает реализацию данных эффектов при циклическом многократном и даже однократном применении. Практически не решенными остаются проблемы оптимального легирования и разработки пластифицирующих методов и технологий для поликристаллических материалов с магнитоуправляемыми эффектами памяти формы.

Диссертационная работа Е.Б. Марченковой, посвященная установлению закономерностей структурно-фазовых превращений и формирования физических свойств многокомпонентных сплавов на основе системы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ в исходном поликристаллическом состоянии, а также после быстрой закалки расплава или интенсивной

пластической деформации кручением под высоким давлением для измельчения и модификации их зеренной структуры, безусловно, является актуальной.

Структура и основное содержание диссертационной работы

Диссертационная работа Е.Б. Марченковой состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы из 162 цитируемых источников. Во введении обоснована актуальность темы и степень разработанности диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, описаны научная новизна результатов, их теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, степень достоверности и обоснованности, а также положения, выносимые на защиту, и личный вклад автора. Основное содержание диссертации представлено в 9 научных публикациях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и 21 докладе на целом ряде российских и международных научных конференций. Диссертация содержит 175 страниц текста, 128 рисунков, 28 таблиц.

В первой главе выполнен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены проблемы термоупругих мартенситных превращений (ТМП) и их влияние на структуру и физические свойства сплавов, прежде всего, на основе системы легирования Ni-Mn-Ga. Изложены современные представления о предмартенситных явлениях. В заключении главы поставлена цель и определены задачи диссертации.

Во второй главе обоснован выбор материалов и описаны методы исследования сплавов с ТМП. Были выбраны, изготовлены и аттестованы сплавы следующих химических составов: тройные квазибинарные сплавы: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Ga}_{25-x}$ ($x=0-25$), $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$ ($x=0-10$); четырехкомпонентные сплавы, легированные железом $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$, кобальтом $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ ($x=0-10$), медью $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ ($x=0-2\%$); пятикомпонентные сплавы, легированные медью и кобальтом $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5-x}\text{Ga}_{21.5}$ ($x=0-4$), $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Co}_x\text{Mn}_{30-x}\text{Ga}_{20}$ ($x=0-5$), $\text{Ni}_{48}\text{Co}_x\text{Mn}_{26.5}\text{Ga}_{25.5-x}$ ($x=0-5$). Сплавы, синтезированные в отделе прецизионных сплавов ИФМ УрО РАН, выплавлены из высокочистых компонентов. Исследования структуры и фазового состава образцов выполнены с помощью рентгеноструктурного фазового анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Измерены кинетические и магнитные свойства, относительное удлинение и коэффициент теплового расширения.

В третьей главе приведены результаты изучения квазибинарных сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ (NiMn-NiGa) и $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$ (Ni_2MnGa - Ni_3Ga), влияния отклонения их химического состава от стехиометрии на температуры ТМП, температуру Кюри (T_C), фазовый состав,

микроструктуру, структурные типы аустенита и образующегося мартенсита, а также физические свойства.

В четвертой главе рассмотрено влияние легирования медью и кобальтом или обоими элементами на фазовый состав, ТМП и физические свойства, структурные и фазовые превращения в четырех- и пятикомпонентных сплавах на основе системы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$. Сплавы исследованных в работе систем объединяют аналогичные особенности фазового состава и микроструктуры.

В пятой главе приведены данные о роли быстрой закалки из расплава в структурно-фазовых превращениях и формировании свойств сплавов на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$. Для изучения влияния быстрой закалки из расплава были выбраны сплавы $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ и $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$.

В шестой главе изучено влияние мегапластической деформации (МПД) на структуру и свойства сплавов на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$. Для исследования в качестве мощного лабораторного способа деформации сдвигом было выбрано кручение под высоким давлением (КВД) на 3–5 ГПа в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре. Данный способ позволил обеспечить МПД таких хрупких материалов, какими являются изучаемые сплавы Гейслера. Изучено влияние КВД на ферромагнитных сплавах $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$, $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$, $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$, $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$.

Выводы, в которых сформулированы основные результаты исследования, завершают диссертационную работу.

Научная новизна результатов диссертационной работы

В работе получен ряд новых и важных научных результатов. К наиболее существенным относятся следующие.

1. Установлены температурно-концентрационные зависимости термоупругих мартенситных превращений, структурных типов, ориентационных соотношений, пакетно-двойниковой морфологии мартенситных фаз в сплавах Гейслера на основе двух квазибинарных систем $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ ($x=19-25$ %) и $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$ ($x=0-10$ %) от трех-пятикомпонентного легирования.

2. Обнаружены эффекты значительного возрастания термоциклической прочности и пластичности и уменьшения на 2–3 порядка размеров зерен сплавов $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ и $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава, сужение вдвое температурного интервала петли гистерезиса физических свойств и термомагнитоупругих мартенситных превращений, а также его повышение на 5–10 К в магнитном поле $H=4$ МА/м.

3. Обнаружен эффект радикального деформационно-индуцированного измельчения структуры сплавов на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ до нанокристаллического и частично аморфизированного состояния кручением под высоким давлением. При этом, впервые показано, что по мере роста величины давления и степени деформации независимо от исходного состояния (аустенитного или мартенситного) происходят атомное разупорядочение и трансформация типа структуры по схеме $\text{B2(ОЦК)} \rightarrow \text{A2(ОЦК)} \rightarrow \text{A1(ГЦК)}$. Установлен размерный эффект подавления термоупругого мартенситного превращения в легированных сплавах на основе Ni-Mn-Ga с размером зерен менее 80 нм.

4. Выявлено наличие стадийности структурных изменений при последующем после кручения сдвигом под давлением отжиге: при пониженных температурах (≤ 570 К) расстекловывание аморфной фазы; при $570 \text{ К} \leq T \leq 770 \text{ К}$ первичная нанорекристаллизация в смесь фаз L2_1 и B2; а при температурах выше 770 К рекристаллизация с образованием ультрамелкозернистой структуры при одновременном восстановлении дальнего атомного порядка сверхструктуры по типу L2_1 .

5. В исследованных сплавах, подвергнутых мегапластической деформации кручением, обнаружен отрицательный температурный коэффициент электросопротивления при сохранении магнитоупорядоченного состояния. Последующий отжиг при 800–900 К приводит к восстановлению нормальной зависимости электросопротивления, присущей сплавам-прототипам.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертационной работы

Установленные в работе температурно-концентрационные зависимости и структурно-морфологические закономерности термоупругих мартенситных превращений в исследуемых сплавах закладывают основы для дальнейшего теоретического исследования и практического применения таких материалов. Полученные результаты по изучению их микроструктуры и свойств дают возможность использовать данные сплавы для разработки и изготовления различных конструктивных элементов в разных областях применения. Поскольку температуры мартенситных превращений сплавов данной группы изменяются в очень широком диапазоне, им можно найти применение в самых различных сферах техники, подбирая химический состав и способ синтеза в зависимости от требуемого интервала температур и реализуемых магнито- и термоупругих обратимой деформации и памяти формы, магнитокалорического и других эффектов.

Достоверность и обоснованность результатов исследования

Достоверность и научная обоснованность полученных результатов, выводов и положений определяется применением современных апробированных методов и подходов, модельных представлений, комплексным исследованием на современном сертифицированном экспериментальном оборудовании, воспроизводимостью и соответствием известных данных с результатами, полученными автором разными взаимодополняющими методами.

Апробация работы

Результаты работы широко обсуждались на многочисленных профильных российских и международных научных конференциях, хорошо представлены в достаточном количестве публикаций в ведущих рецензируемых научных изданиях, что свидетельствует об их признании. Автореферат работы полностью воспроизводит содержание диссертации, которое соответствует указанной специальности.

По теме диссертации опубликовано 9 научных работ в рецензируемых журналах, входящих в перечень рекомендуемых ВАК, и 21 тезисов докладов.

Замечания по диссертационной работе

1. Автор диссертации сделал вывод о количественном влиянии сильных магнитных полей, приводящем к повышению температур ТМП на 5-10 К, на сплавах, полученных методом быстрой закалки из расплава. Вместе с тем, ей получены такие же данные и на литых сплавах других химических составов, о которых, однако, не упоминается в тексте.

2. Как в исследовании, так и в результативной части диссертации существенно недостает применения дифференциальной сканирующей калориметрии наряду с методами физических измерений, просвечивающей и растровой электронной микроскопии высокого разрешения и информативности.

3. Осталось не вполне ясным почему потребовалось дополнительное легирование сплавов именно элементами Cu, Co или Fe, а не другими химическими элементами, например, In, Sn, Sb или Pb.

Указанные замечания не снижают ценности диссертационной работы и ее высокой положительной оценки.

Общая оценка диссертационной работы

В целом диссертационная работа Марченковой Е.Б. «Разработка и исследование сплавов на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ с эффектом памяти формы» является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены важные теоретические и экспериментальные результаты. Диссертация имеет все необходимые разделы от формулирования цели и постановки задач, методов их решения до результатов расчетов и экспериментов, их анализа, выводов и практических рекомендаций. Материалы работы представлены в большом числе публикаций. Автореферат диссертации и публикации полно и правильно отражают содержание работы. Диссертационное исследование Елены Борисовны Марченковой соответствует пунктам 1 и 3 паспорта специальности 01.04.07.

Заключение

Считаем, что диссертационная работа «Разработка и исследование сплавов на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ с эффектом памяти формы» соответствует всем требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней и пунктам 1 и 3 Паспорта специальности, а ее автор Е.Б. Марченкова заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа и отзыв обсуждены на научном семинаре кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» 2 декабря 2019 г.

Заведующий кафедрой физики конденсированного состояния,
доктор физико-математических наук, профессор

В.Д. Бучельников

Почтовый адрес: 454001, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129
тел.: (351) 799-71-17; e-mail: buche@csu.ru



Сведения о ведущей организации

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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО «ЧелГУ»
Ведомственная принадлежность	Министерство образования и науки Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	454001, УрФО, Челябинская обл., г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129
Веб-сайт организации	www.csu.ru
Телефон организации	(351) 799-71-01
Адрес электронной почты организации	odou@csu.ru
Список основных публикаций работников организации по теме рецензируемой диссертации за последние 5 лет (не более 15)	[1] Sokolovskiy, V.V. Segregation tendency of Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, M.E. Gruner, P. Entel, M. Acet, A. Çakır, D.R. Baigutlin, V.D. Buchelnikov // Physical Review Materials. – 2019. – V. 3. – P. 084413. [2] Sokolovskiy, V. First-principles study of Ni-Co-Mn-Sn alloys with regular and inverse Heusler structure / V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, V.D. Buchelnikov // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 476. – P. 546-550. [3] Buchelnikov, V.D. Correlation effects on ground-state properties of ternary Heusler alloys: First-principles study / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, O.N. Miroshkina, M.A. Zagrebin, J. Nokelainen, A. Pulkkinen, B. Barbiellini, E. Lähderanta // Physical Review B. – 2019. – V. 99. – P. 014426. [4] Sokolovskiy, V.V. Ternary diagrams of magnetic properties of Ni-Mn-Ga Heusler alloys from ab initio and Monte Carlo studies / V.V. Sokolovskiy, Y.A. Sokolovskaya, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov,

A.T. Zayak // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 470. – P. 64-68.

[5] Buchelnikov, V.D. Peculiarities of phonons in Ni-Mn-Ga alloys: *Ab initio* studies / V.D. Buchelnikov, O.N. Miroshkina, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, C.K. Pyles, A.T. Zayak // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 470. – P. 73-76.

[6] Zagrebin, M.A. Ground state and magnetic properties of the Cr-doped Ni-Mn-(Ga, Ge, In, Sn) alloys: Insights from *ab initio* study / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 470. P. 123-126.

[7] Sokolovskiy, V.V. The Effect of Anti-Site Disorder on Structural and Magnetic Properties of Ni-Co-Mn-In Alloys: *Ab Initio* and Monte Carlo Studies / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, P. Entel // IEEE Transactions on magnetics. – 2018. – V. 54. – P. 2502705.

[8] Lyange, M.V. Effect of disorder on magnetic properties and martensitic transformation of Co-doped Ni-Mn-Al Heusler alloy / M.V. Lyange, V.V. Sokolovskiy, S.V. Taskaev, D.Yu. Karpenkov, A.V. Bogach, M.V. Zheleznyi, I.V. Shchetinin, V.V. Khovaylo, V.D. Buchelnikov // Intermetallics. – 2018. – V. 102. – P. 132-139.

[9] Buchelnikov, V.D. Magnetic states of Ni₂MnZ and Ni₂CrZ (Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, In, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl) Heusler alloys / V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – V. 459. – P. 78-83.

[10] Sokolovskiy, V.V. Magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-(Sn, Al) Heusler alloys: Theoretical study / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – V. 459. – P. 295-300.

[11] Sokolovskiy, V.V. Monte Carlo Simulations of Thermal Hysteresis in Ni-Mn-Based Heusler Alloys / V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, V. Buchelnikov, P. Entel // Physica Status Solidi (B) Basic Research. – 2018. – V. 255, no. 2. – P. 1700265.

[12] Zagrebin, M.A. Effect of structural disorder on the ground state properties of Co₂CrAl Heusler alloy / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, O.O. Pavlakhina // Physica B-Condensed Matter. –

[13] Zagrebin, M.A. Ab initio calculations of structural and magnetic properties of Ni-Co-Mn-Cr-Sn supercell / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // *Intermetallics*. – 2017. – V. 87. – P. 55-60.

[14] Sokolovskiy, V.V. Magnetic properties and martensitic transformation of Ni-Mn-Ge Heusler alloys from first-principles and Monte Carlo studies / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. – V. 50. – P. 195001.

[15] Zagrebin, M.A. Electronic and magnetic properties of the Co₂-based Heusler compounds under pressure: First-principles and Monte Carlo studies / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2016. – V. 49. – P. 355004.

Ученый секретарь

Ученого совета ФГБОУ ВО «ЧелГУ» Г.С. Вардугина

« 03 » 10 2019

Познись Вардугинкой

Зам. 11

