

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ершова Николай Владимировича «**Закономерности формирования атомной структуры магнитомягких железокремнистых сплавов**», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Несмотря на то, что магнитомягкие сплавы на основе железа активно изучаются достаточно давно, интерес к ним не снижается. Это, прежде всего, связано с многообразием их практического применения, например, сплавы с кремнием и алюминием являются базовыми для материалов магнитопроводов. Легирование железа кремнием производится с целью улучшения его магнитных и электрических свойств путем увеличения удельного электросопротивления, уменьшения констант магнитной кристаллографической анизотропии и магнитострикции, укрупнения величины зерна. Нахождение закономерностей формирования атомной структуры этих сплавов, ее зависимость от содержания кремния, от условий термической обработки, необходимо для понимания механизма влияния структурных состояний на фундаментальные, практически важные магнитные свойства. В связи с вышеизложенным, не вызывает сомнения **актуальность работы**, целью которой является выяснение закономерностей формирования атомной структуры магнитомягких железокремнистых сплавов в кристаллическом и нанокристаллическом состояниях, установление зависимости атомной структуры сплавов от содержания кремния, условий, термической обработки, в частности, от действия внешнего магнитного поля или поля механического напряжения, развитие представлений о механизме влияния структурных состояний на фундаментальные, важные магнитные свойства, расширяющих возможности совершенствования магнитомягких сплавов на основе железа.

Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка публикаций автора и списка цитируемой литературы, содержит 322 страницы текста, 106 рисунков, 27 таблиц и насчитывает 222 ссылки на цитируемую литературу. Следует отметить нестандартность содержания введения и первой главы, следствием чего первая глава содержит обсуждение конкретных результатов автора, а не является, как обычно, обзором состояния вопроса, который в кратком виде перенесен во введение.

Во **Введении** кратко изложено состояния изучаемой проблемы, включая историю создания железокремнистых сплавов, основные этапы изучения их свойств, в том числе эксплуатационных, технологию промышленного производства и спектр их практического применения. После обзора во введении обоснована актуальность диссертации, определяется цель и задачи исследования, степень научной новизны, описаны экспериментальные и теоретические методы исследования. Представлена теоретическая и практическая значимость результатов диссертационной работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, обоснована достоверность полученных в работе результатов экспериментальных и теоретических исследований.

В **первой главе** приводятся и достаточно детально обсуждаются результаты исследования атомной структуры кристаллических железокремнистых сплавов, содержащих от 5 до 8 % кремния, подвергнутых разупорядочивающим воздействиям. При сравнении дифрактограмм от монокристаллических образцов сплава и чистого α -железа выявлено, что помимо брэгговских рефлексов от ОЦК решетки наблюдаются широкие диффузные пики. На этих же образцах были

выполнены измерения рентгеновских дифрактограмм при температуре 190К или -83°C, что дало возможность однозначно выделить из общей интенсивности диффузного рассеяния вклад ближнего упорядочения в расположении атомов. Экспериментальные результаты были подтверждены модельным построением атомной структуры сплава и расчетом диффузного рассеяния с использованием специальной программы. Было показано, что экспериментальные дифрактограммы наиболее качественно описываются моделью, в которой пары атомов кремния заменяют центральные атомы железа в соседних ОЦК ячейках, распределены случайно в пространстве и по направлениям и не образуют более сложных комплексов. Окружение каждой пары, состоящее из атомов железа существенно деформировано. В дополнение к рентгеновской дифракции автором проведены исследования методом ЯГР-спектроскопии, что позволило определить доли отдельных конфигураций атомов кремния в двух координационных сферах, ближайших к атому железа. Установлено, что доля атомов кремния, которые участвуют в образовании локального упорядоченных пар Si-Si, увеличивается по мере увеличения концентрации кремния. Таким образом, двумя независимыми структурными методами рентгеновской дифракции и ЯГР-спектроскопии получены непротиворечивые данные о локальной атомной структуре неупорядоченных α -FeSi сплавов, которые свидетельствуют, что комбинированный подход применим для анализа изменений в структуре магнитомягкого сплава железо-кремний, происходящих под воздействием термомагнитной (ТМО) или термомеханической (ТМехО) обработке.

Во второй главе представлены и обсуждены результаты теоретического первопринципного моделирования локальной атомной структуры магнитомягких железокремнистых сплавов и влияния на эту структуру температуры и концентрации кремния. Для осуществления моделирования использовались электронные зонные методы, базирующиеся на приближениях функционала локальной электронной плотности. Установлено, что растворение кремния в решетке α -железа является энергетически выгодным. В ближайших к атомам кремния координационных сферах имеют место осциллирующие, затухающие с расстоянием изменения величины магнитного момента и сверхтонкого поля, и релаксационные смещения атомов железа. Показано, что магнетизм играет определяющую роль в формировании ближнего порядка. Расчет энергии эффективного парного взаимодействия атомов кремния, показал, что в ферромагнитном железе отсутствует тенденция к образованию пар атомов кремния в результате их прямого взаимодействия, как это предполагалось авторами теории направленного упорядочения. Ближний порядок формируется в обогащенных кремнием областях сплава, энергия которых определяется взаимным расположением атомов. Наиболее предпочтительными являются локальные упорядочения атомов типа $B2$ и $D0_3$, что объясняет экспериментально наблюдаемые особенности равновесного ближнего порядка.

В третьей главе рассмотрены и обсуждены результаты исследования влияния термомагнитной или термомеханической обработки на локальную структуру магнитомягких железокремнистых сплавов. Методом рентгеновской дифракции была обнаружена анизотропия пространственного распределения областей с локальным упорядочением $B2$ типа в монокристаллах железокремнистых сплавов с 5 и 6 % кремния, предварительно подвергнутых термомагнитной обработке при $T = 450^\circ\text{C}$ в постоянном магнитном поле для наведения анизотропии магнитных свойств вдоль оси $[001]$. Таким образом, впервые подтверждена гипотеза Нееля-Танигучи-Ямомото о направленном упорядочении атомов кремния в сплавах железо-кремний при наведении магнитной анизотропии. Суммируя результаты исследований атомной структуры железокремнистых сплавов с 5 и 6 % кремния, автор утверждает, что в них имеет место локальное упорядочение только $B2$ типа, которое сопровождается локальными

деформациями кристаллической решетки. После наведения магнитной анизотропии протяженность областей с локальным порядком $B2$ типа становится больше вдоль оси НМА и меньше в поперек нее. В магнитоизотропных образцах сплавов разница средних размеров вдоль разных направлений не зафиксирована.

В четвертой главе представлены и обсуждены результаты исследований атомной структуры и фазового состава магнитомягких нанокристаллических сплавов системы Fe-Si-Nb-Cu-B и ее корреляции с магнитными свойствами, которые позволили сформулировать новые представления о природе наведенной магнитной анизотропии в нанокристаллических железокремнистых сплавах. Структурное состояние образцов сплавов наблюдалось с помощью метода рентгеновской дифракции. Анализ дифрактограмм показывает, что в исходном состоянии в сплавах, полученных закалкой из расплава, независимо от концентрации кремния, имеются области с ближним порядком в расположении атомов, характерным для сплава железо-кремний с ОЦК решеткой. Средний размер зерен около 2 нм. После нанокристаллизующего отжига размер ОЦК кристаллов, содержащих в основном железо и кремний, увеличивается до 10 – 12 нм. Степень анизотропии упругих свойств в нанокристаллах в несколько раз выше, чем в кристаллах сплава железо-кремний. Если увеличение предела текучести в нанокристаллах по сравнению с массивными кристаллами объясняется размерным эффектом, то увеличение анизотропии упругости в нанокристаллах является неожиданным. Исследование влияния термомагнитной и термомеханической обработки на структуру и магнитные свойства $Fe_{87-x}Si_xNb_3B_9Cu_1$ сплава при $X = 6$ показало, что в результате как ТМО, так и ТМехО в ленточных образцах наводится продольная магнитная анизотропия. Эффект ТМО существенно зависит от продолжительности отжига. После 60 минут отжига в постоянном магнитном поле максимальная индукция достигается в 3 раза меньших полях, а коэрцитивная сила уменьшается более чем в 4 раза по сравнению с 20 минутным отжигом. В пределах погрешности метода рентгеновской дифракции ($\pm 0.5 \cdot 10^{-3}$) остаточные после ТМО деформации решетки нанокристаллов не обнаружены. В случае ТМехО магнитные свойства зависят от величины приложенной нагрузки. Коэрцитивная сила H_c имеет минимальное значение около 24 А/м в интервале растягивающих напряжений от 25 до 100 МПа, остаточная индукция сначала резко возрастает с ростом напряжения до 50 МПа, затем меняется мало. Поэтому наилучшие магнитомягкие свойства вдоль ленты и вдоль оси НМА получаются при напряжениях 25 – 100 МПа. Испытания термической стабильности магнитных свойств и атомной структуры нанокристаллов показали, что в нанокристаллическом $Fe_{87-x}Si_xNb_3B_9Cu_1$ сплаве эффект ТМехО в виде НМА и остаточных деформаций решетки имеет более высокую термическую стабильность при средней концентрации кремния $X = 6$, чем при $X = 13.5$. Приведенные результаты исследований структуры и магнитных свойств сплавов системы Fe-Si-Nb-Cu-B с наведенной анизотропией магнитных свойств позволяют сформулировать новые представления о природе магнитной анизотропии в нанокристаллических железокремнистых сплавах. Магнитная анизотропия возникает, как эффект Виллари, обратный магнитострикции – намагниченность ориентируется вдоль направления растяжения или поперек направления сжатия, если магнитострикция положительная, что характерно для железа и сплава с малым содержанием кремния

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность результатов экспериментальных исследований обеспечивается использованием многократно апробированных методов термических обработок образцов сплавов для наведения магнитной анизотропии, высоким уровнем методики и точности экспериментов по рентгеновской дифракции и ядерной гамма-резонансной спектроскопии,

проведенных на современном научном оборудовании с использованием не только классических, но и оригинальных, апробированных статистических методов обработки экспериментальных данных. Результаты, полученные разными методами на одних и тех же образцах, не противоречат друг другу, являются взаимодополняющими и характеризуются хорошей воспроизводимостью. Достоверность результатов первопринципных расчетов обеспечивается использованием надежных и многократно апробированных методов компьютерного моделирования. Результаты находятся в соответствии с экспериментальными данными и согласуются с имеющимися ранее результатами первопринципных расчетов, полученными другими авторами для магнитомягких сплавов железа.

Научная новизна результатов диссертационной работы

1. В железокремнистых сплавах, содержащих от 5 до 10 % кремния, обнаружены субнанометровые локально упорядоченные кластеры, которые состоят из пары состыкованных гранями ячеек $B2$ фазы, имеющих общую грань, окруженной растянутыми ячейками α -железа.
2. Установлено, что $B2$ кластеры формируются при высоких температурах ($T > T_C$) и сохраняются при охлаждении, а при отжиге в ферромагнитном состоянии ($T < T_C$) увеличиваются размеры и объемная доля областей с $D0_3$ упорядочением.
3. Показано, что при термомагнитной или термомеханической обработке пары атомов кремния или пары ячеек с локальным упорядочением $B2$ типа преимущественно ориентируются вдоль направления приложения магнитного поля или растягивающего напряжения, что является прямым подтверждением справедливости гипотезы Нееля-Танигучи-Ямомото.
4. Показано, что при наведении магнитной анизотропии в процессе термических обработок в постоянном магнитном поле или в поле механического напряжения, количество пар атомов кремния существенно не изменяется, следовательно, что эффект достигается за счет их перераспределения и направленного упорядочения.
5. Впервые на основе первых принципов проведено моделирование механизма формирования ближнего порядка в железокремнистых сплавах и установлена определяющая роль магнитного состояния сплава на характер локального упорядочения.
6. Доказана роль анизотропных $B2$ кластеров в улучшении или ухудшении магнитомягких свойств и стабилизации или дестабилизации доменной структуры сплавов при разных условиях термических обработок, таких как закалка или медленное охлаждение, отжиг в переменном или вращающемся поле.
7. Построена феноменологическая модель механизма формирования наведенной при отжиге под нагрузкой магнитной анизотропии в нанокристаллических сплавах Fe-Si-Nb-Cu-B. Показано, что в ее основе лежит магнитоупругий обратный магнитострикционный эффект Виллари, а тип анизотропии полностью определяется объемной долей упорядоченной фазы Fe_3Si , характеризующейся отрицательной величиной тетрагональной магнитострикции.

Практическая значимость полученных результатов

Приведенные в диссертационной работе Ершова Н. В. результаты исследований атомной структуры железокремнистых сплавов в кристаллическом и нанокристаллическом состояниях, закономерностей ее формирования, механизмов наведения магнитной анизотропии представляют собой существенный вклад в развитие физики конденсированного состояния и

физики магнитных явлений и дают возможность перейти к созданию магнитомягких материалов, обладающих требуемыми эксплуатационными свойствами.

Результаты, приведенные в диссертационной работе Н. В. Ершова, будут полезны для таких российских научных центров как Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург), Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Институт физики твердого тела РАН (г. Черноголовка, Московская обл.), Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН (г. Москва), Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (г. Москва), Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (г. Екатеринбург), Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН (г. Красноярск), Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), Южно-Уральский государственный университет «Национальный исследовательский университет» (г. Челябинск), Институт электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург), Физико-технический институт Уральского отделения РАН (г. Ижевск), Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

Апробация результатов

Результаты работы были представлены и обсуждены более, чем на 40 российских и международных совещаниях, конференциях и симпозиумах, например, EASTMAG-2004 (Красноярск, Россия, 24 – 27 августа 2004 года), 5th International Symposium on Hysteresis and Micromagnetic Modeling (Будапешт, Венгрия, 30 мая – 1 июня 2005 года), НАНО2009 (Екатеринбург, Россия, 20 – 24 апреля 2009 года), РСНЭ – НБИК 2011 (Москва, 14 – 18 ноября 2011 года) и MISM-2017 (Москва, Россия, 1 – 5 июля 2017 года).

Основные результаты диссертационной работы изложены в 24 статьях в ведущих рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, рецензируемых в РИНЦ, Web of Science и Scopus, включенных в Перечень ВАК ведущих рецензируемых журналов.

Замечания по диссертационной работе

1. В названии 2-й главы фраза: «Теоретическое первопринципное моделирование», явная тавтология, поскольку «первопринципное» уже означает теоретическое.
2. Избыточен объем текста в разделе «Актуальность», многословно и не всегда ясно сформулированы цель работы и решаемые задачи, научная новизна (с разбиением на подпункты).
3. Раздел «Методология и методы исследований» во введении (с.20-24) недостаточен по объему – обычно это отдельная глава.
4. На с.21 диссертации – фраза «Современные методы теории металлов ...» заканчивается одной ссылкой [78] на обзор Pettifor, D. G. Electron theory in materials modeling //Acta Materialia. — 2003. — Vol. 51, No. 19. — P. 5649–5673.!. Но одна обзорная статья, не слишком новая, на охватывает столь обширную тему. Лучше уж не делать вообще ссылку.
5. В 3 главе утверждается, что «впервые анизотропия пространственного распределения областей с локальным упорядочением В2 типа в монокристаллах железокремнистых сплавов с 5 и 6 % кремния, предварительно подвергнутых термомагнитной обработке при $T = 450^{\circ}\text{C}$ в постоянном магнитном поле для наведения анизотропии магнитных свойств вдоль оси [001], была обнаружена методом рентгеновской дифракции в 2001 году». Но нет

ссылки

6. Встречаются стилистические погрешности, например, на с. 12 Фраза «Актуальность темы диссертации сводиться к тому, что: несмотря на то, что...»

Указанные замечания не умаляют актуальность диссертационной работы, ее научную новизну и практическую значимость.

Заключение

Диссертационная работа Ершова Николая Владимировича «Закономерности формирования атомной структуры магнитомягких железосилицистых сплавов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой получены новые экспериментальные данные и разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как крупное научное достижение в физике конденсированного состояния в целом и, в частности, в области физики магнитомягких сплавов на основе железа.

Диссертационная работа соответствует Паспорту научной специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. Содержание автореферата соответствует таковому диссертационной работы.

По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов, обоснованности выводов и рекомендаций, представленная диссертационная работа соответствует требованиям п.9 положения "О порядке присуждения ученых степеней" утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Ершов Николай Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Гельчинский Борис Рафаилович

Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией порошковых, композиционных и наноматериалов, Федеральное государственное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук.

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

Тел./факс: 343 267 8914. E-mail: brg47@list.ru

<http://www.imet-uran.ru>

28.01.2020

Подпись д.ф.-м.н., зав. лабораторией Гельчинского Б.Р. удо

Ученый секретарь Института металлургии УрО РАН, к.х.н

А.В. Долматов

С отзывом ознакомлен

/Н.В. Ершов/

30 января 2020 года

Сведения об официальном оппоненте

Гельчинский Борис Рафаилович, доктор физико-математических наук (по специальности 02.00.04 Физическая химия), заведующий лабораторией порошковых, композиционных и наноматериалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии Уральского отделения РАН,

почтовый адрес института: 620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101, тел.: (343) 267-91-24, 267-91-30, факс: (343) 267-91-86, E-mail: imet.uran@gmail.com, admin@imet.mplik.ru,
личный тел.: (343) 267-89-14, 922 216 26 33, E-mail: brg@imet.mplik.ru, b.gelchinski@gmail.com)

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. Гельчинский Б.Р., Мирзоев А.А., Воронцов А.Г. Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров. – Москва: ФИЗМАТЛИТ. 2011. – 200 с.
2. Юрьев А. А., Гельчинский Б. Р. Моделирование свойств жидких щелочных металлов при высоких температурах и давлениях методом первопринципной молекулярной динамики // Доклады академии наук, 2015. Т. 461. № 1. С. 37–40.
3. Yuryev F. F., Gelchinski B. R. *Ab initio* molecular dynamics study of liquid sodium and cesium up to critical point. // AIP Conference Proceedings, 2015. #1673. P. 020009-1–4.
4. Коренченко А.Е., Воронцов А.Г., Гельчинский Б.Р. Статистический анализ образования и релаксации атомных кластеров по данным молекулярно-динамического моделирования газофазной нуклеации металлических наночастиц // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54. № 2. С. 243–248.
5. Юрьев А.А., Гельчинский Б.Р., Ватолин Н.А. Первопринципное молекулярно-динамическое моделирование особенностей температурной зависимости некоторых свойств жидкого висмута // ДАН - 2018. - Т. 479. - № 1. - С. 1–4.
6. Korenchenko A. E., Vorontsov A. G., Gelchinski B. R. The small Cu cluster size determination based on molecular-dynamics simulation. // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 2018. V. 496. No. 4. P. 147–155.
7. Filippov V. V., Belozerova A. A., Shunyaev K. Yu., Gelchinski B. R. Viscosity of Ga-rich alloys in the Ga-In-Sn system. // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 789. P.66–70.
8. Гельчинский Б. Р., Дюльдина Э. В., Селиванов В. Н., Леонтьев Л. И. Компьютерное моделирование структуры оксидно-фторидных расплавов. // Доклады Академии наук, 2019, Т. 485, №2. С.60–63.
9. Коренченко А. Е., Воронцов А. Г., Гельчинский Б. Р., Жукова А. А. Определение радиусов малых кластеров меди на основе моделирования процесса газофазной конденсации. // Теплофизика высоких температур, 2019. Т. 57. №. 2. С. 304–307.
11. Воронцов А. Г., Коренченко А. Е., Гельчинский Б. Р. Анализ стабильности малых металлических кластеров при конденсации паров металла. // Теплофизика высоких температур, 2019. Т.57. № 3. С. 1–4.
12. Balyakina I. A., Gelchinski B. R., Rempel A.A. *Ab initio* molecular dynamics study of TiZrNbHfTa and VZrMoHfW liquid alloys. // Materials Today Communications, 2019. V.21. P. 100627.

Ученый секретарь Института металлургии УрО РАН, к.ф.н.

А.В. Долматов