

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Шитова Александра Владимировича «Магнитные свойства и микроструктура спеченных магнитов (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений

Актуальность темы диссертации

Постоянные магниты на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеют рекордные значения максимального энергетического произведения $(\text{BH})_{\text{max}}$ и уже больше 40 лет используются для различных практических приложений, например, в электротранспорте, мобильных телефонах и зеленой энергетике. При этом относительно низкие значения коэрцитивной силы по намагниченности (H_{cJ}) и относительно низкая (до 200°C) температурная стабильность гистерезисных характеристик ограничивают круг их применения. Поэтому актуальные исследования новых редкоземельных материалов для улучшения свойств, важных для новых технологий.

Значение H_{cJ} в магните зависит от значений поля анизотропии (H_{A}) соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также от микроструктуры магнита. H_{A} является фундаментальным свойством вещества, его повышают за счет замещения Nd на тяжелые редкоземельные элементы Dy и Tb. Для модификации микроструктуры магнита исходный сплав дополнительно легируют, например, Cu и Ga. Легирование исходного сплава тяжелыми редкоземельными элементами приводит к снижению значений остаточной индукции (B_{r}) магнитов. Предложенный в работе метод диффузии тяжелых редкоземельных элементов по границам зерен позволяет избежать снижения B_{r} . При таком способе диффузии атомы тяжелых редкоземельных элементов не попадают в основное зерно $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Микроструктура исходного сплава оказывает существенное влияние на микроструктуру магнитов и, соответственно, на формирование основных магнитных характеристик магнитов, в частности, H_{cJ} и B_{r} . На сегодняшний день стало стандартом изготовление высокоэнергоемких магнитов Nd-Fe-B из сплавов, выплавленных по методу strip casting (метод полосового литья). Внедрение этого метода, с одной стороны, позволило снизить содержание редкоземельных элементов в

исходном сплаве, что привело к существенному увеличению значений $(BH)_{\max}$ магнитов. С другой стороны, специфическая микроструктура сплава, изготовленного методом литья полосы, создает благоприятные условия для формирования оптимальной микроструктуры в магнитах, а именно – способствует изготовлению магнитов с более высокой степенью текстуры. Современное применение магнитов Nd-Fe-B требует от них высокой температурной стабильности, характеризующейся низкими (по модулю) значениями температурных коэффициентов остаточной индукции и коэрцитивной силы по намагниченности. Этому способствует замещение части Fe на Co, однако, неизбежно приводит к снижению значений H_A , и, как следствие, значений H_{cJ} . Чтобы этого избежать, Nd в соединении Nd-(Fe,Co)-B замещают на Tb, Dy и Ho, тем самым увеличивая поле анизотропии соединения. При этом возникают дополнительные возможности изменения состава и режима обработок, не исследованные в настоящее время.

Структура и основное содержание работы

Работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 151 страницу, диссертация содержит 91 рисунок, 27 таблиц.

Во введении обсуждается актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, представлены новизна, научная и практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту. Введение также включает методологию и методы исследования, сведения о степени достоверности и апробации результатов.

В первой главе представлен обзор современных представлений об основных магнитных и термодинамических свойствах соединений $R_2Fe_{14}B$ (R – Nd, Pr, Dy), о влиянии микроструктуры и фазового состава на магнитные свойства спеченных образцов на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$.

Во второй главе приведено описание процесса изготовления сплавов методом разливки в водоохлаждаемую изложницу и методом литья полосы, а также приведены химические составы выплавленных сплавов. Описан процесс получения диффундантов, а также описан отжиг в процессе диффузии по границам зерен. Описан метод «процесс без прессования» (ПБП), исключаяющий стадию прессования порошков, а также подробно рассмотрен процесс изготовления спеченных образцов по низкокислородной технологии (НКТ).

В третьей главе рассмотрена микроструктура сплавов, полученных по методу литья

полосы при температурах расплава T_p перед разливкой в интервале от 1370 до 1430 °С и скоростях вращения поверхности барабана V_6 от 0.8 до 1.2 м/с, и сравнивается с микроструктурой сплавов, полученных методом разливки в водоохлаждаемую изложницу. Рассмотрены сплавы двух групп: в группе А находятся сплавы на основе тройного соединения Nd-Fe-B, а в группе Б – сплавы, легированные Dy. Затем обсуждаются микроструктура и магнитные свойства спеченных образцов, изготовленных из этих сплавов, в сравнении со сплавами, полученными методом разливки в водоохлаждаемую изложницу.

В четвертой главе рассмотрены гистерезисные характеристики спеченных образцов (Nd,Dy)-Fe-B с концентрацией Dy от 0 до 1 вес. % (высокоэнергетические образцы), далее рассмотрены спеченные образцы (Nd,Dy)-Fe-B с концентрацией Dy от 0 до 10.3 вес. % (термостабильные образцы). Далее с помощью сканирующей электронной микроскопии исследованы сплавы состава $(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_{13.9}(Fe_{1-x}Co_x)_{79.8}Cu_{0.1}Ga_{0.1}B_{6.1}$ с концентрацией Co от 0 до 0.2, выплавленные по методу литья полосы. Измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ на текстурованных спеченных образцах с приложением поля в направлении, перпендикулярном текстуре, что позволило выявить малый вклад от ферромагнитных фаз с небольшой объемной долей и невысокой намагниченностью насыщения. После этого исследуется влияние легирования исходного сплава галлием на гистерезисные характеристики, температурную зависимость магнитной восприимчивости и микроструктуру спеченных образцов. Исследована микроструктура, фазовый состав и магнитные свойства спеченных образцов, изготовленных из выплавленных в изложницу сплавов $(Nd_{0.64}Dy_{0.36})_{16}(Fe_{1-x}Co_x)_{77.5}Cu_{0.1}Ga_{0.3}B_{6.1}$ с концентрацией Co от 0.22 до 0.36 и $(Nd_{0.64-x}Dy_{0.36}Ho_x)_{16}(Fe_{0.64}Co_{0.36})_{77.5}Cu_{0.1}Ga_{0.3}B_{6.1}$ с концентрацией Ho от 0 до 0.26.

В пятой главе исследовано влияние диффузионного отжига на гистерезисные характеристики спеченных образцов Nd-Fe-B.

В шестой главе исследовано формирование текстуры в спеченных образцах. Исследована зависимость плотности спеченных образцов, полученных после вибрационного измельчения методом «процесс без прессования» (ПБП), от насыпной плотности порошка ρ_n . Далее рассмотрено влияние напряженности импульсного магнитного поля на значения остаточной индукции текстурованных порошков и спеченных образцов. Также исследовано применение активированного измельчения порошков при изготовлении спеченных образцов методом ПБП. Вначале исследованы порошки после вибрационного измельчения

в среде ацетона без использования и с использованием поверхностно-активного вещества силоксан. Далее по электронно-микроскопическим изображениям проводили исследование распределения зерен в травленных шлифах спеченных образцов, изготовленных из порошков после вибрационного измельчения с использованием поверхностно активных веществ и без них.

Научная новизна результатов диссертационной работы

Впервые исследованы фазовый состав, микроструктура и гистерезисные характеристики спеченных образцов на основе соединения $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{15.1}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{78.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ с расширенной до 0.36 концентрацией по кобальту. Также для образцов, приготовленных по низкокислородной технологии без процесса прессования порошка получены значения максимального энергетического произведения до $48 \text{ МГс} \cdot \text{Э}$ (382 кДж/м^3).

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием метрологически аттестованного оборудования и апробированных методик изготовления и аттестации образцов, надежной воспроизводимостью результатов, применением разнообразных современных взаимодополняющих методов исследования. Результаты исследований согласуются между собой, а также с имеющимися литературными данными.

Практическая значимость полученных результатов

В процессе исследования влияния концентрации Dy на свойства спеченных образцов были получены образцы со значениями $B_r \geq 13.2 \text{ кГс}$ (1.32 Тл); $H_{cJ} \geq 17.0 \text{ кЭ}$ (1353 кА/м); $(BH)_{\text{max}} \geq 42.0 \text{ МГс} \cdot \text{Э}$ (334 кДж/м^3), полностью удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к магнитам для ветроэнергетических установок. О практической значимости работы также свидетельствует патент, как и внедрение низкокислородной технологии изготовления постоянных магнитов Nd-Fe-B на АО «Уральский электромеханический завод».

Замечания по диссертационной работе

1. Диссертация оформлена хорошо, но встречаются стилистические и синтаксические

ошибки, которые немногочисленны и не затрудняют чтение диссертации.

2. Обзор литературы в диссертации выполнен на хорошем уровне и охватывает ключевые исследования по теме. Вместе с тем, по мнению рецензента, некоторые актуальные публикации последних лет могли бы быть дополнительно включены для усиления теоретической базы исследования.
3. В указанной работе обсуждаются спеченные образцы, полученные из порошков. Рост анизотропии в системе возникает из-за того, что константа анизотропии K оболочки $(\text{TP3Э,Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, выше, чем у ядра $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Хотелось бы сравнить, насколько данное увеличение анизотропии больше (или меньше), по сравнению с "идеальным" случаем с монокристаллическими образцами?

Отмеченные недостатки не влияют на общую высокую оценку работы, являющуюся самостоятельным, завершенным научным исследованием.

Заключение (выводы о работе)

Считаю, что диссертационная работа Шитова Александра Владимировича **«Магнитные свойства и микроструктура спеченных магнитов (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B»** является законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне. На защиту выносятся ряд новых важных результатов, представляющих большой интерес для раздела физики магнитных явлений. Материал диссертации в полной мере представлен в опубликованных работах, а автореферат точно отражает содержание диссертации. Диссертационная работа Шитова Александра Владимировича **«Магнитные свойства и микроструктура спеченных магнитов (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B»** полностью соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (с последующими изменениями), и Паспорту специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений, а Шитов Александр Владимирович заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений.

Я, Костюченко Надежда Викторовна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую

обработку.

Старший научный сотрудник лаборатории физики магнитных гетероструктур и спинтроники для энергосберегающих информационных технологий Центра фотоники и двумерных материалов МФТИ,

кандидат физ.-мат. наук

Н.В. Костюченко

«28» апреля 2025 г.

Почтовый адрес: 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9

Тел.: (985)8552480

E-mail: nvkost@gmail.com

Подпись Н.В. Костюченко заверяю
ученый секретарь ученого совета МФТИ

Е.Г. Евсеев

С отзывом ознакомились
(Шиялов А.В.)

16.05.2025г.

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Костюченко Надежда Викторовна

Ученая степень, звание: кандидат физико-математических наук, специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния, без звания

Полное наименование организации: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Должность: старший научный сотрудник

Почтовый адрес: 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9

Тел.: (985)8552480

E-mail: nvkost@gmail.com

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. В.В. Дорофеев, Н.В. Костюченко, Д.И. Плохов, И.С. Терёшина. Особенности процессов намагничивания и фазовые диаграммы редкоземельных ферритмагнетиков $R\text{Fe}_{11}\text{TiN}_x$ ($R=\text{Tm}$, $x = 0$ и 1) со структурой ThMn_{12} в сверхсильных магнитных полях. Физика твердого тела, 2025, том 67, вып. 3, стр. 502-509.
2. Н. В. Костюченко, Д. И. Плохов, И. С. Терешина, Г. А. Политова, Ю. Б. Кудасов, В. В. Платонов, О. М. Сурдин, Д. А. Маслов, И. С. Стрелков, Р. В. Козабаранов, П. Ю. Катенков, А. С. Коршунов, И. В. Макаров, А. И. Быков, А. В. Филиппов, Е. А. Бычкова, П. Б. Репин, В. Д. Селемир, А. А. Горбачевич, А. К. Звездин. Процесс полного намагничивания и магнитная фазовая диаграмма редкоземельных ферритмагнетиков $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. ЖЭТФ, 2024, том 166, вып. 6 (12), стр. 846–857. DOI: 10.31857/S0044451024120083
3. Н.В. Костюченко, Д.И. Плохов, В.В. Дорофеев, М.Д. Коляденко, Е.Н. Сёмушкина, А.К. Звездин. Ориентационные магнитные фазовые переходы в редкоземельном интерметаллиде $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в сверхсильных магнитных полях. Инженерная физика, 2024, №5, стр. 12-20.
4. N. V. Kostyuchenko, I. S. Tereshina, A. I. Bykov, S. V. Galanova, R. V. Kozabaranov, A. S. Korshunov, I. S. Strelkov, I. V. Makarov, A. V. Filippov, Yu. B. Kudasov, D. A. Maslov, V. V. Platonov, O. M. Surdin, P. B. Repin, V. D. Selemir, A. K. Zvezdin. Field-Induced

- Transition in $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ in Ultrahigh Magnetic Fields. Crystals, 2022, Vol. 12, Art. No. 1615. DOI: 10.3390/cryst12111615
5. N. V. Kostyuchenko, I. S. Tereshina, E. A. Tereshina-Chitrova, Y. Skourski, M. Doerr, A. K. Zvezdin, H. Drulis. High-field magnetization studies and their analysis in RFe_{11}Ti and $\text{RFe}_{11}\text{TiH}_x$ rare-earth intermetallics (an example: $\text{HoFe}_{11}\text{TiH}_x$, $x = 0$ and 1). AIP Advances, 2022, Vol. 12, Art. No. 035050. DOI: 10.1063/9.0000363
 6. N. V. Kostyuchenko, I. S. Tereshina, E. A. Tereshina-Chitrova, L. A. Ivanov, M. Paukov, D. I. Gorbunov, A. V. Andreev, M. Doerr, G. A. Politova, A. K. Zvezdin, S. V. Veselova, A. P. Pyatakov, A. Miyata, O. Drachenko, O. Portugall. Drastic reduction of the R -Fe exchange in interstitially modified $(\text{Nd,Ho})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds probed by megagauss magnetic fields. Phys. Rev. Materials, 2021, Vol. 5, Art. No. 074404. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.5.074404
 7. N. V. Kostyuchenko, I. S. Tereshina, A. V. Andreev, M. Doerr, E. A. Tereshina-Chitrova, M. A. Paukov, D. I. Gorbunov, G. A. Politova, A. P. Pyatakov, A. Miyata, O. Drachenko, A. K. Zvezdin, O. Portugall. Investigation of the Field-Induced Phase Transitions in the $(\text{R,R}')_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Rare-Earth Intermetallics in Ultrahigh Magnetic Fields. IEEE Transactions on Magnetics, 2021, Vol. 57, Issue 2, Art. No. 2101105. DOI: 10.1109/TMAG.2020.3014664
 8. L. Weymann, L. Bergen, T. Kain, A. Pimenov, A. Shuvaev, E. Constable, D. Szaller, B.V. Mill, A.M. Kuzmenko, V.Yu. Ivanov, N.V. Kostyuchenko, A.I. Popov, A.K. Zvezdin, A. Pimenov, A.A. Mukhin, M. Mostovoy. Unusual magnetoelectric effect in paramagnetic rare-earth langasite. npj Quantum Materials, 2020, Vol. 5, Art. No. 61. DOI: 10.1038/s41535-020-00263-9

Косин Космаченко Н. В.

Ученый секретарь ученого совета

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Евсеев Евгений Григорьевич