

ВІДГУК

на дисертаційну роботу Коноплюка Сергія Михайловича "Магнітні та структурні перетворення в сплавах Гейслера з пам'ятю форми", що представлена на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – "магнетизм"

Сплави Гейслера відомі широким спектром фізичних властивостей, які роблять їх придатними для застосувань у сфері сенсорних технологій, в комп'ютерній електроніці, в актуаторах, магнітних охолоджувачах, в пристроях для генерації енергії та для вирішення низки інших технологічних задач. В останнє десятиріччя зусилля науковців багатьох країн спрямовані на пошук функціональних матеріалів, здатних суттєво змінювати свою структуру і фізичні властивості під впливом магнітного поля та механічних навантажень. Величезні фінансові і інтелектуальні ресурси задіяні для створення магнітних охолоджувачів і мініатюрних актуаторів. Для успішної реалізації таких проектів ведеться пошук відповідних нових матеріалів з поліпшеними функціональними властивостями. Сплави Гейслера є одними із найбільш ефективними функціональними матеріалами. Так, сплав Ni-Mn-Ga демонструє рекордну величину деформації у магнітному полі - понад 10 %, що майже на два порядки перевищує деформацію, що зазнають у магнітному полі кращі на цей час магнітострікційні матеріали. У іншого типу сплавів Гейслера – так званих метамагнітних сплавів Ni-Mn-X (In, Sn, Sb) виявлена можливість керувати температурами мартенситного перетворення за допомогою магнітного поля - до повного блокування перетворення. Така властивість виникає завдяки тісному зв'язку між магнітною і структурною підсистемами, що обумовлює значний інтерес до цього явища зі сторони фундаментальної науки.

Оскільки систематичні дослідження і технологічне впровадження сплавів Гейслера почалося відносно недавно і активно продовжується, задачі, які поставлені в дисертаційній роботі, є цілком актуальними. Про актуальність наукових завдань також свідчить те, що тільки за 2017 рік за тематикою «сплави Гейслера з пам'ятю форми» було опубліковано понад 1000 наукових статей в престижних наукових журналах, а на одній з найбільших світових виставок в сфері науки і технологій, що проводиться у ФРН «Hannover Messe» останні роки регулярно з'являються експозиції присвячені технологічним новинкам на основі сплавів Гейслера, зокрема сплаву Ni-Mn-Ga.

Дисертація складається з шести розділів і є добре структурованою. Методика досліджень повністю відповідала меті дисертаційної роботи, а експерименти в більшості випадків проводилися на найсучаснішому обладнанні, що гарантувало високу точність вимірювань і дозволило

правильно інтерпретувати отримані результати. Основні результати і висновки викладені в наступних чотирьох розділах.

В третьому розділі, де розглядалась гістерезисна поведінка фізичних властивостей при температурі Кюрі, а також звуження гістерезису мартенситного перетворення в сплавах Ni-Mn-Ga, критично важливою була точність вимірювань характеристичних температур фазових перетворень. Завдяки комбінованому методу досліджень, що дозволяє контролювати декілька фізичних параметрів сплаву одночасно, вдалося зафіксувати, що температурний гістерезис відповідав саме магнітному перетворенню, а не структурному, яке відбувалося при близьких температурах. Крім цього, в третьому розділі показано як можна вирішити проблему звуження температурного гістерезису мартенситного перетворення, що часто є критично важливим при термічній і магнітній активації ефекту пам'яті форми.

У четвертому розділі викладені результати експериментальних досліджень температурних залежностей адіабатичної зміни температури в магнітному полі для найбільш перспективних з точки зору магнітного охолодження сплавів (Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sb-Fe). Крім важливого практичного значення ці дослідження показують, що теоретично отримані за допомогою співвідношення Максвелла величини магнетокалоричного ефекту можуть сильно відрізнятися від результатів прямих вимірювань, що свідчить про некоректність застосування підходу пов'язаного з теоретичними розрахунками для аналізу магнетокалоричного ефекту в області температур фазового переходу першого роду.

П'ятий розділ містить результати досліджень деформаційної поведінки метамагнітних сплавів Гейслера. Особливу увагу приділено вивченю зміни електричних і магнітних властивостей цих сплавів при гідростатичному і одновісному стисненні.

У шостому розділі наведені результати досліджень магнітної і магнітотранспортної поведінки сплавів Cu-Mn-Al, в яких внаслідок розпаду пересиченого твердого розчину утворюється наногранулярна система, що складається з феромагнітних наночастинок у парамагнітній матриці. Досліджено також зміну оптичних і термоелектричних властивостей сплавів Cu-Mn-Al в результаті мартенситного перетворення.

Найбільш важливими результатами дисертаційної роботи вважаю наступні.

- Встановлено, що магнітне перетворення між феро- та парамагнітними фазами в сплавах Гейслера може супроводжуватися температурним гістерезисом, що досягає 10 К. Зроблено обґрунтований висновок, що гістерезисна поведінка сплаву Ni-Mn-Ga виникла через існування різних структурних модифікацій мартенситу, що реалізуються при охолодженні і нагріві.
- Показано, що в результаті термоциклічної обробки через температурний інтервал мартенситного перетворення в сплаві Ni-Mn-

In, який вважається найбільш перспективним серед сплавів Гейслера для магнітного охолодження, виникав стан фазового нагартування, що супроводжувалося підвищеннем електроопору і зниженням теплового ефекту перетворення, причому останнє є свідченням деякої функціональної деградації сплаву з точки зору магнетокалоричних застосувань в інтервалі перетворення.

- Вивчено надпружну поведінку сплавів системи Ni-Mn-In при одновісному стисненні. Виявлено, що невисокі механічні навантаження (16 МПа) викликали значні оборотні зміни електроопору (понад 35 %) та магнітної сприйнятливості (понад 60 %), які відбувалися за рахунок мартенситних перетворень, індукованих ініційованих стисненням. Така надпружна поведінка сплаву може бути ефективно застосована в сенсорах, що реагують на механічне навантаження, а також в пристроях для генерації електроенергії за рахунок осциляції магнітного моменту.

Результати роботи пройшли апробацію на багатьох міжнародних конференціях і симпозіумах, зокрема на загальноєвропейських “ESOMAT-2012” та “ESOMAT-2015”. За матеріалами досліджень опубліковано 38 наукових праць, зокрема 21 наукова стаття в провідних світових та вітчизняних фахових виданнях (в тому числі таких як «Applied Physics Letters», «Journal of Magnetism and Magnetic Materials», «Materials Letters», «Journal of Applied Physics») та зареєстровано два патенти України. В них достатньо повно викладено основні наукові результати проведених досліджень.

Отже, актуальність, новизна, достовірність результатів і обґрунтованість висновків не викликають сумніву. Отримані результати високого наукового рівня, а сама робота написана і оформлена відповідно до стандартів. Проте до роботи існують деякі зауваження:

1. У розділі 4, де розглядається магнетокалоричний ефект в сплавах Гейслера, основна увага приділялася дослідженню температурної залежності адіабатичної зміни температури в магнітному полі. Для практичних застосувань є більш важливою величина магнетокалоричного ефекту залежно від величини магнітного поля, проте вона належної уваги не дістала, хоча можливість провести такі експерименти за допомогою ДСК у дисертанта була. Крім того, відсутній порівняльний аналіз характеристик досліджених сплавів і сплавів, на яких уже досягнуто найвищого на сьогодні рівня магнітокалоричного ефекту. Це не дозволило коректно оцінити перспективу використання досліджених сплавів для магнітних холодильників.

2. В роботі виявлена можливість фазового нагартування сплавів Гейслера як результат циклічних мартенситних перетворень, і це явище
3. описується через зміну величини електроопору та величини МКЕ. Цього недостатньо для характеристики фазонагартованого стану. З огляду на те, що фазове нагартування у сплавах Гейслера знайдено вперше, необхідно було в першу чергу дослідити структурний стан фазонагартованих сплавів і визначити структурні елементи і тип дефектів кристалічної будови, які відповідають за стан нагартування. Корисно було б порівняти характеристики структурного стану фазонагартованих сплавів Гейслера з такими для класичних Fe-Ni сплавів із великим температурним гістерезисом в 100-120⁰C і значно вищим ступенем фазового нагартування.
4. Залишилося незрозумілим, наскільки стан фазового нагартування є шкідливим для функціональних властивостей сплавів Гейслера як робочого тіла магнітного холодильника.
5. Однією із задач дослідження було визначено встановити закономірності взаємного впливу міжмартенситного, мартенситного і магнітних перетворень у сплавах Гейслера. Ця задача була вирішена лише частково і у загальних висновках роботи відповідний результат свого місця не знайшов.
6. Назва роботи містить термін “пам’ять форми”, що передбачало дослідження параметрів цього ефекту. Проте в задачах і загальних висновках інформація про такі параметри практично відсутня. Доцільно було ввести в назву термін “мартенситні перетворення”, які прозвучали у 6 із 7 висновків.
7. Є недоліки у оформленні роботи. В розділі 2 описані можливості експериментальних методів дослідження, але точність вимірювань не зазначена. В тексті порушуються правила пунктуації, текст набраний без абзаців.

Зазначені зауваження не знижують наукової цінності дисертаційної роботи та її високої загальної оцінки.

Дисертаційна робота С.М. Коноплюка є завершеною науковою працею, яка містить нові, науково обґрунтовані результати. В роботі успішно

вирішено ряд важливих фундаментальних задач сучасної фізики магнітних явищ та твердого тіла.

За свою актуальністю, науковим рівнем, ступенем новизни і вагомістю результатів і висновків дисертаційна робота С.М. Коноплюка відповідає вимогам МОН України. Її автор заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – “магнетизм”.

Офіційний опонент

доктор фіз.-мат. наук, професор

головний науковий співробітник

Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова

НАН України

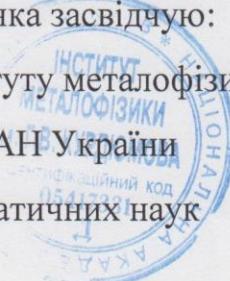
В.Ю.Данільченко

Підпис В.Ю. Данільченка засвідчує:

вчений секретар Інституту металофізики

ім. Г.В. Курдюмова НАН України

кандидат фізико-математичних наук



Є.В. Кочелаб