

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Крапошина Валентина Сидоровича, доктора технических наук, профессора кафедры материаловедения ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» на диссертационную работу Кольчугиной Натальи Борисовны «Физико-химические основы и практические аспекты очистки редкоземельных металлов и создания высокоэффективных магнитотвердых материалов R-Fe-B (R=Nd, Pr, Tb, Dy)», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

1. Актуальность темы диссертации

Актуальность рецензируемой диссертации определяется самой постановкой цели: развитие научных и технологических основ процессов получения редкоземельных металлов (РЗМ) особой чистоты, их сплавов и соединений для разработки и создания магнитотвердых материалов на основе систем РЗМ-Fe-B с высокими гистерезисными характеристиками, достигаемыми при экономном легировании тяжелыми РЗМ. РЗМ и их соединения давно уже стали технически и экономически важным сырьем для изготовления различных функциональных и конструкционных материалов современного машиностроения и приборостроения. Наибольший объем потребления РЗМ приходится на производство постоянных магнитов с особо высокими гистерезисными характеристиками, а устройства на основе этих постоянных магнитов сейчас пронизывают абсолютно все отрасли современной техники. Особую актуальность данной постановки работы придают также ограниченность рудных источников РЗМ в РФ и высокая химическая активность РЗМ. Химическая активность РЗМ определяет в качестве важнейшего параметра для любого применения этих металлов и их соединений степень чистоты. Ввиду сказанного рассмотренные в диссертации проблемы: получение высокой чистоты некоторых РЗМ, исследование влияния примесного состава на их физические свойства, уточнение диаграмм состояния РЗМ с 3d-переходным металлом (железом), подбор эффективного легирования сплавов для постоянных магнитов системы Nd-Fe-B для повышения их свойств – все являются остро актуальными и, безусловно, обосновывают актуальность докторской диссертации в целом.

Диссертантка успешно справилась со всеми поставленными задачами, поскольку применила самые современные методы физического материаловедения, методы тонкого структурного анализа и измерения гистерезисных магнитных свойств.

2. Структура и основное содержание работы

Логика построения диссертации соответствует логике поставленных актуальных задач: в главе 1 рассматривается современное состояние проблемы получения РЗМ особой чистоты, особенности примесного состава РЗМ технической чистоты и методы анализа примесного состава, экспериментальная часть этой главы посвящена очистке РЗМ цериевой и иттриевой подгрупп методом вакуумной дистилляции-сублимации, лантан и церий очищены методами зонной перекристаллизации. Далее Глава 2 посвящена экспериментальному исследованию влияния примесного состава полученных РЗМ на их физические свойства, в частности исследованы температурные зависимости теплоемкости дистиллированных Pr, Er, Tm (в том числе туллия, содержащего растворенный водород), Y, Lu. Глава 3 рассматривает физико-химические взаимодействия в системах Fe-Pr, Fe-Pr-V, здесь показаны результаты исследования структурных состояний в окрестности эвтектической температуры, приведены существенно уточненная двойная диаграмма состояний Fe-Pr, и соответствующая корректировка квазибинарных и изотермических сечений тройной диаграммы состояний Fe-Pr-V. Эта часть работы особенно важна, поскольку введение празеодима в соединение $Nd_2Fe_{14}B$ (основа самых мощных современных постоянных магнитов) позволит подавить низкотемпературный спин-ориентационный переход в этом соединении, снижающей константу одноосной магнитной анизотропии, соответственно коэрцитивную силу постоянных магнитов на основе этого соединения при криогенных температурах. Заключительная Глава 4 посвящена использованию результатов первых трех глав для развития физико-химических основ процесса получения постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-V с повышенными свойствами, в том числе с повышенной низкотемпературной стабильностью. Диссертация не содержит литературного обзора, данные автора переплетаются с литературными данными, что для докторской диссертации является несомненным достоинством.

3. Научная новизна результатов диссертационной работы

Безусловной научной новизной является систематизация экспериментальных данных о примесном составе РЗМ особой чистоты, особенностях его формирования при проведении процессов вакуумной дистилляции-сублимации (выполнено впервые). Существенными и новыми научными данными, полученными в диссертации, являются также:

- структура дистиллированных-сублимированных РЗМ (удлиненные кристаллы с поперечником несколько микрон и наноразмерные (30-50 нм) равноосные кристаллы между ними);
- измерения криогенной теплоемкости Pr, Er, Tm, Lu, Y особой чистоты, иллюстрирующие роль примесного состава в формировании особенностей

низкотемпературной зависимости их теплоемкости. Эти результаты являются весомым вкладом в металловедение РЗМ особой и высокой чистоты;

- уточнение диаграммы фазового равновесия в системе Pr-Fe, соответствующей низкому уровню примесей в исходном празеодиме.
- демонстрация существования в системе Pr-Fe фазы Лавеса состава PrFe_2 в двух модификациях (кубической и гексагональной);
- аналитическое уточнение фазовых равновесий в тройной системе Pr-Fe-B (на основе полученного уточнения равновесий в двойной системе Pr-Fe;
- впервые выявленные закономерности формирования и изменения структуры и свойств постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B, полученных при использовании метода бинарных порошковых смесей, содержащих гидриды редкоземельных металлов, составившие научные обоснования использования гидридов РЗМ (диспрозия, тербия, а также празеодима и неодима) в процессе производства спеченных постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B. Особо оригинальным здесь явилось использование процессов зернограничной диффузии для управления структурой границ зерен основной магнитной фазы, в результате получено желаемое повышение свойств постоянных магнитов (повышение коэрцитивной силы, умеренное снижение остаточной намагниченности) при экономном расходе тяжелых РЗМ;
- повышение термической стабильности характеристик сопротивления размагничиванию (коэрцитивной силы по намагниченности и выпуклости петли гистерезиса) постоянных магнитов Nd-Fe-B, при введении в порошковую смесь гидроксида DyH_2 ;
- демонстрация влияния спин-ориентационного перехода фазы типа $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на формирование гистерезисных характеристик магнитов при низких температурах.

4. Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов докторской диссертации Н.Б. Кольчугиной обеспечены: хорошим знакомством диссертантки с мировой научной литературой, ее критическим анализом (как сказано выше, данные литературы переплетены с данными автора), использованием комплекса современных методов физического материаловедения (рентгеноструктурного анализа, дифракции электронов, металлографического анализа, дифференциально-термического анализа, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, Мессбауэровской спектроскопии и Оже-электронной спектроскопии), стандартные методы определения гистерезисных характеристик магнитов и уникальные методики измерений в высоких магнитных полях (до 14 Тл) при низких и криогенных температурах, выполнением компьютерной термодинамической оптимизации фазовой диаграммы системы Pr-Fe, анализе полученных экспериментальных зависимостей в рамках существующих

теорий физики конденсированного состояния и термодинамики физико-химических взаимодействий.

5. Практическая значимость полученных результатов

Практическая значимость полученных результатов включает два пункта:

1.С использованием процессов дистилляции-сублимации по технологии, реализованной в ИМЕТ РАН, получены РЗМ металлы особой чистоты (>99,9 масс.%), наиболее чистые в РФ, примесный состав которых имеет ряд характерных особенностей (указаны в автореферате и диссертации). Общий уровень чистоты соответствует мировому уровню. Предложен и отработан метод зонной перекристаллизации неодима с использованием дуговой печи и медного кристаллизатора оригинальной конструкции, который может быть рекомендован для очистки от газообразующих примесей технического неодима низких марок, восстановления потребительских свойств окисленного некондиционного неодима, а также эффективен при использовании в качестве операции для подготовки шихты при изготовлении магнитов с повышенными магнитными свойствами.

2.Новый подход при разработке термостабильных магнитов на основе системы Nd-Fe-B, состоящий в использовании гидридов РЗМ TbH₂₋₃, DyH₂₋₃, PrH₂, NdH₂ в качестве компонентов порошковых смесей при производстве постоянных магнитов с повышенными свойствами на предприятии АО "Спецмагнит". Предложены составы постоянных магнитов системы (Nd,Pr)-Fe-B с содержанием празеодима 13 и 15 мас. % с температурой спин-ориентационного перехода ниже 77 К и получены магниты с магнитной энергией $(BH)_{\max} = 51-56 \text{ МГс}\cdot\text{Э} (408-448 \text{ кДж/м}^3)$ при 77 К.

6. Основные замечания по работе

В целом диссертационная работа Н.Б. Кольчугиной наряду с научной новизной, практической значимостью, достоверностью полученных результатов отличается масштабом выполненных работ. Однако по работе необходимо сделать несколько замечаний.

1.В Главе 2, посвященной исследованию теплоемкости РЗМ особой чистоты, на с.80 диссертантка утверждает: «Самое сильное влияние испытывает на себе теплоемкость, как наиболее «решеточное свойство», а самое слабое – магнитная, т.е. спиновая восприимчивость. Это, конечно, правильно, и правильно, что в диссертации измеряется температурная зависимость теплоемкости РЗМ. С другой стороны, особенностью электронного строения ионов РЗМ является большой орбитальный магнитный момент, ориентировка которого весьма чувствительна к

градиенту электрического поля решетки. Поэтому измерение магнитной восприимчивости РЗМ особой чистоты могло бы дать полезную информацию о магнетизме полученных особо чистых образцов РЗМ.

2. Исходя из аналогии свойств редкоземельных металлов и изменений их свойств по лантаноидному ряду, возникает вопрос о существовании соединения со стехиометрией 1 : 2 в системах с железом для соседних с празеодимом элементов – церия и неодима. Согласно литературным данным в системе Nd-Fe эта фаза исключена, как равновесная. Далее, начиная с гадолиния, фаза 1 :2 присутствует на равновесных фазовых диаграммах. Не нарушает ли существование фазы PrFe_2 , а также показанный на диаграмме ее эвтектоидный распад некоторую закономерность, наблюдающуюся для вида фазовых диаграмм систем РЗМ-Fe?

3. В таблице 56 (с. 275 диссертации) приведены характеристики постоянных магнитов 10, 13 и 15 масс.%Pr при разных температурах. Свойства хорошие, но нет сравнения свойств при тех же температурах магнитов без добавки празеодима, нет возможности увидеть прирост свойств.

4. На с.276 диссертации описываются изменения магнитных свойства магнитов с празеодимом в результате термической обработки, проводимой после оптимальной термообработки. Но не сказано, зачем эта термообработка после оптимальной термообработки?

Высказанные замечания носят частный характер и не могут изменить общей положительной оценки диссертации Н.Б. Кольчугиной, выполненной на высоком научном уровне, и имеющей большое практическое значение для экономики нашей страны. Автореферат и публикации соответствуют диссертации и полностью отражают ее содержание. Работы Н.Б. Кольчугиной хорошо известны специалистам нашей страны, она известный и уважаемый ученый. Представленные в диссертации научные положения, выносимые на защиту, на мой взгляд, достаточно полно отражены в 63 научных работах автора. Результаты исследований хорошо апробированы на многих научных конференциях разных уровней.

7. Заключение (выводы о работе)

Диссертация Н.Б. Кольчугиной является законченной квалификационной работой, соответствует требованиям п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней». Автор диссертации Н.Б. Кольчугина заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.01- Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Официальный оппонент,

профессор кафедры
материаловедения

МГТУ им. Н.Э. Баумана,

д.т.н. профессор



ВЕРНО:

УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ

МГТУ ИМ Н.Э. БАУМАНА

А. Г. МАТВЕЕВ

Крапошин Валентин Сидорович

07.08.2018 г.