

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Актуальность темы диссертации

Актуальность темы представленной диссертации определяется тем, что она посвящена двум важным на сегодняшний день техническим проблемам.

Первая - разработка и систематизация методов очистки редкоземельных металлов (РЗМ), систематизация данных о их примесном составе, формирующемся в процессе очистки, и исследованию истинных свойств металлов и сплавов на их основе.

Вторая – используя полученные результаты, исследование двойных и тройных диаграмм состояния на основе РЗМ и разработка магнитотвердых материалов систем Pr-Fe-B и (Nd,Pr,Tb,Dy)-Fe-B. с высоким уровнем свойств и температурой спин-переориентационного перехода около 77К, что позволяет эффективно использовать их в устройствах, работающих в области криогенных температур.

Структура и основное содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, каждая из которых содержит краткий обзор литературы по рассматриваемой в ней проблематике, на основе чего формулируются предмет и задачи исследования. Обсуждая содержание работы, имеет смысл остановиться на наиболее интересных результатах.

Глава 1 связана с исследованием и систематизацией различных способов очистки редкоземельных металлов (РЗМ) и установлением оптимальных методов очистки для различных групп РЗМ.

В результате отработаны оптимальные режимы дистилляции и сублимации редкоземельных металлов в вакууме не хуже (10^{-4} - 10^{-5}) Па и получены редкоземельные металлы Pr, Nd, Gd, Tb, Lu, Y и Sc, Dy, Ho, Er, Tm с содержанием основного компонента не ниже 99.9 мас.% (по результатам анализа на содержание около 70 примесей), из которых Pr, Nd, Tb, Tm и Lu являются по данным арбитражных анализов Выставки-коллекции веществ особой чистоты наиболее чистыми РЗМ, из получаемых в нашей стране.

Предложен и отработан метод зонной перекристаллизации неодима, который может быть рекомендован для очистки от газообразующих примесей технического неодима низких марок и восстановления потребительских свойств окисленного некондиционного неодима, а также может быть использован в качестве операции для подготовки шихты при изготовлении магнитов с повышенными магнитными свойствами.

Во второй главе выполнены исследования теплоемкости металлов особой чистоты при низких температурах.

Показано, что имеет место значительная примесная чувствительность теплоемкости дистиллированных редкоземельных металлов, выражающаяся в появлении ряда аномалий.

При исследовании теплоемкости сублимированного эрбия обнаружены аномалии, обусловленные эффектами соизмеримости кристаллических и магнитных периодичностей при этом число наблюдаемых аномалий, связанных с данными эффектами зависит от чистоты и кристаллической структуры используемого металла. Измерения теплоемкости эрбия методом непрерывного нагрева позволили выявить, хотя и небольшой и нерегулярно воспроизводящийся, тепловой эффект (порядка 0.02 Дж/моль), связанный с прохождением кросс-точки.

Установлена интересная взаимосвязь между значением температуры Нееля и значением резисторного RRR образца. Значения температуры Нееля, полученные при измерениях магнитных, электрических и теплофизических характеристик на одном и том же образце, совпадают, если значение RRR больше 80. При меньших значениях RRR величины температуры Нееля оказываются отличающимися друг от друга.

При измерениях теплоемкости тулия впервые наблюдали аномалию теплоемкости в интервале 31-34 К, которая соответствует переходу тулия в ферромагнитное состояние (температура Кюри).

Проведенные исследования теплоемкости празеодима, эрбия и тулия уточняют данные о термодинамических функциях ниже 300 К. Полученные данные по теплоемкости и термодинамическим функциям празеодима, тулия и эрбия переданы в банк термодинамических данных ИВТАНТЕРМО.

В Главе 3 рассмотрены физико-химические взаимодействия в системах Pr-Fe и Pr-Fe-B.

На основании данных дифференциально-термического, рентгенофазового и металлографического анализов сплавов системы Pr-Fe предложен новый уточненный

вариант фазовой диаграммы системы Fe-Pr, построенной с использованием высокочистого дистиллированного празеодима и показано существование соединения PrFe_2 в равновесной системе. Существование данного соединения в равновесной системе Fe-Pr подтверждено термодинамической оптимизацией фазовой диаграммы.

Это соединение PrFe_2 имеет структуру типа MgZn_2 (C14). Структура PrFe_2 (C14) соответствует гексагональной решетке (пространственная группа $P63/mmc$) с параметрами $a = 0.526 \pm 0.005$ и $c = 0.862 \pm 0.004$ нм. Соединение PrFe_2 (C14) выявляется после коротких отжигов при 650°C или длительных при 400°C , а после длительных отжигов при 600°C исчезает. Формирование PrFe_2 (C14) наблюдалось только при кристаллизации из расплава в области $(L + \text{PrFe}_2)$, где подвижность атомов велика. В твердой фазе образование PrFe_2 (C14) должно происходить по диффузионному механизму в результате фазового перехода $(\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \alpha\text{-Pr}) = (\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{PrFe}_2)$ за счет обогащения части интерметаллида $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ атомами празеодима.

Показано, что соединение PrFe_2 (C15) образуется только после длительных отжигов при 600°C в течение 100 ч, тогда как отжиг в течение 500 ч при 600°C приводит к его исчезновению, и в сплавах остаются две стабильные фазы $\alpha\text{-Pr} + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$.

Фаза со структурой C15 имеет параметр $a = 7.46$ (за счет фазового перехода в твердой фазе при отжиге 800°C , 30 ч и затем 1 ч при 1000°C) и $a = 6.76 \text{ \AA}$ (после отжига при 600°C , 100 ч).

Таким образом, показано, что в системе Fe-Pr фазы Лавеса C14 и C15 образуются в широком интервале концентраций (40-95 мас.% Pr) и температур, и в процессе отжига происходит следующая перестройка:

PrFe_2 (C14) - PrFe_2 (C15) - $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$.

В соответствии с обнаружением двух фаз Лавеса C14 и C15 и наблюдением двойного пика при температуре эвтектической кристаллизации сделано заключение, что в системе имеет место кристаллизация двух эвтектик.

Новый вариант фазовой диаграммы системы Fe-Pr был использован для уточнения фазовых превращений в системе Fe-Pr-B:

В Главе 4 на основе исследования процессов получения и разложения гидридов тербия показана существенная активность порошка тербия, образующегося при разложении гидридов, в отношении атмосферного кислорода. Полученные данные послужили научным обоснованием использования гидридов РЗМ в качестве компонентов порошковых смесей в процессе производства спеченных постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B для реализации процессов зернограничной

диффузии и зернограничного структурирования и создания оптимальной структуры спеченных магнитов.

С использованием оригинальной методики фракционного газового анализа были установлены и проанализированы корреляции между магнитными свойствами магнитов системы Nd-Fe-B и содержанием кислорода и формами его присутствия в них.

Получены постоянные магниты с использованием сплава strip casting состава Nd-24.0, Pr-6.5, Dy-0.5, В-1.0, Al-0.2, Fe-ост. и добавок гидроксида тербия (2 и 4 масс %) к порошковой смеси, изучена их структура, фазовый состав и магнитные гистерезисные характеристики. Полученные данные показывают, что с увеличением содержания тербия коэрцитивная сила по намагниченности значительно увеличивается, в то время как остаточная индукция снижается не столь значительно.

Научная новизна:

- Впервые выполнена систематизация экспериментальных данных о примесном составе РЗМ особой чистоты, особенностях его формирования при проведении процессов вакуумной дистилляции-сублимации с целью последующего выявления роли примесного состава при формировании фундаментальных свойств РЗМ и его контроля при разработке материалов на основе РЗМ.
- Получены новые экспериментальные данные о теплоемкости РЗМ особой чистоты Pr, Er, Tm, Lu, Y и роли примесного состава в формировании особенностей температурной зависимости их теплоемкости при криогенных и низких температурах.
- Впервые показано существование соединения PrFe_2 в двух модификациях со структурами фаз Лавеса C14 и C15. Полученные экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системе Pr-Fe послужили основанием для аналитического уточнения фазовых равновесий в системе Pr-Fe-B.
- Установлены 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.
- Установлено повышение термической стабильности гистерезисных характеристик, коэрцитивной силы j_{Hc} и критического поля $H_{\text{к}}$, постоянных магнитов Nd-Fe-B, полученных из порошковой смеси, содержащей гидрид DyH_2 .

Практическая значимость работы

- С использованием процессов дистилляции-сублимации по технологии, реализованной в ИМЕТ РАН, получены РЗМ металлы особой чистоты, наиболее чистые в нашей стране.
- 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.
- При разработке термостабильных магнитов на основе системы Nd-Fe-B, использованы гидриды РЗМ - TbH₂₋₃, DyH₂₋₃, PrH₂, NdH₂ в качестве компонентов порошковых смесей при производстве постоянных магнитов Nd-Fe-B. Повышена стабильность гистерезисных свойств магнитов при использовании гидроксида диспрозия в порошковой смеси, что является существенным при выборе условий оптимальной термообработки магнитов на основе системы Nd-Fe-B.
- Предложены составы постоянных магнитов системы (Nd,Pr)-Fe-B с содержанием празеодима 13 и 15 мас. % с температурой спин-переориентационного перехода ниже 77 К.

Достоверность результатов определяется использованием редкоземельных металлов с контролируемым пониженным содержанием примесей и комплексным подходом к решению поставленных в работе задач, включающим большой набор экспериментальных методик и сопоставление полученных результатов с литературными данными.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации

ЗАМЕЧАНИЯ

1. Не следует максимальное магнитное произведение $(BH)_{max}$ называть магнитной энергией ($W=NI^2/2$). Это разные понятия и физически и технически.
2. Сплав Nd-Fe-B легируется с использованием гидроксида диспрозием, но исходном сплаве уже есть Dy (стр 226). Как различить влияние по разному введенному в сплав диспрозию и почему не использовать исходный сплав без диспрозия?
3. На странице 236. Табл.42. Не указана погрешность в определении распределения компонентов, а составы указаны до сотых процента. Какая точность в определении состава в точке сканирования?

4. К странице 240. Неравномерное травление может быть вызвано целым рядом причин, а не только неоднородностью распределения компонентов, тем более за 30 минут (дефекты структуры, локальные напряжения и т.п.).

5. Там же Рис. 100. Причина различия двух рисунков «д»? В тексте ссылок и объяснений нет.

6. Стр.247. Цитата: «Кривые намагничивания всех образцов из термически размагниченного состояния, а также зависимости iH_c и V_r от величины намагничивающего поля характерны для механизма перемагничивания, обусловленного трудностью зародышеобразования» - но они не приводятся!!!. Какие основания для такого заключения?

7. На стр. 249 делается заключение о влиянии неоднородностей на увеличение коэрцитивной силы. Оно не обосновано и противоречит предыдущему предположению о механизме перемагничивания.

8. Весьма сложные и необоснованные рассуждения о деградации и восстановлении коэрцитивной силы при различных термообработках, в том числе, связанных с присутствием меди (страницы 251-260). Следует отметить, что детальное исследование «деградации» и восстановления магнитных свойств при циклических термообработках 1050 °C и 500°C проведено в работе T.G.Woodcock, F.Bittner, K.-H.Muller, S.Sawatzki, O.Gutfleisch (JMMM, 360, (2014), 157-164.), в которой использовались сплавы, содержащие медь и диспрозий и специально очищенные от этих элементов. Во всех сплавах наблюдался эффект «деградации» и «восстановления».

Сделанные замечания не меняют общей научной значимости работы и практической полезности полученных результатов.


Заключение (выводы о работе)

Диссертация Кольчугиной Натальи Борисовны является завершенной научно-квалификационной работой на актуальную тему, в которой на основании выполненных автором исследований изложены результаты, имеющие научную и практическую значимость для решения проблем получения РЗМ в особо чистом состоянии, а также постоянных магнитов при экономном использовании тяжелых РЗМ.

Диссертационная работа Кольчугиной Н.Б. "Физико-химические основы и практические аспекты очистки редкоземельных металлов и создания высокоэффективных магнитотвердых материалов R-Fe-B (R=Nd, Pr, Tb, Dy)" соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября

2013 г., № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор - Кольчугина Наталья Борисовна - заслуживает присвоения ей искомой степени доктора технических наук по специальности 05.16.01 - Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov i splavov.

Профессор кафедры
"Физического материаловедения"
доктор физико-математических наук

 Лилеев Алексей Сергеевич

«2» сентября 2018 г.

Почтовый адрес: Москва, Ленинский пр. д.4
Тел.: 8(495)638-46-38

ПОДПИСЬ _____ ЗАВЕРЯЮ _____
Проректор по безопасности
и общим вопросам
НИТУ "МИСиС" И.М. Исаев

