

## 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.** Новейшие технологии, которые обеспечивают научно-технический прогресс, опираются на уникальные свойства РЗМ и их соединений. С использованием РЗЭ связано развитие атомной энергетики, лазерной технологии, микроэлектроники, электронно-вычислительной техники, волоконной оптики, магнитов нового поколения и других отраслей науки и техники.

При разработке новых функциональных материалов с особыми физическими свойствами чистота редкоземельных компонентов является определяющей. Причем возможность достижения требуемого уровня функциональных свойств этих материалов зависит кроме их состава (основного и примесного), так же от их структуры (аморфной, нанокристаллической, поликристаллической, монокристаллической), "размерного" фактора (порошки, пленки, фольги) и многих других факторов.

С середины прошлого века, как в нашей стране, так и за рубежом проводятся интенсивные исследования по разработке физико-химических основ и совершенствованию аппаратурного оформления процессов очистки редкоземельных металлов различными методами, такими как дистилляция, электроперенос в твердом состоянии, зонная плавка, сублимация-десублимация и другие. При этом были установлены физические закономерности и определены аппаратурные возможности каждого метода, исследовано влияние основных параметров процессов очистки на достижение определенного уровня чистоты. Однако получение РЗМ высокой степени чистоты и в настоящее время является достаточно сложной задачей из-за чрезвычайно высокой их химической активности.

Достижение ультранизкого уровня содержания примесей в РЗМ требует применения предварительных химических методов очистки, видимо, как

исходных оксидов и солей, так и последующих физических процессов очистки восстановленных металлов.

Многие свойства РЗМ, такие как теплоёмкость, магнетизм и магнитные переходы, а так же ряд других зависят от их чистоты и температуры. Так, примеси кислорода и водорода способны давать эффекты упорядочения и, таким образом, маскировать вклады в теплоемкость при низких температурах. Заметное влияние на теплоемкость РЗМ, в том числе и на низкотемпературную, оказывают газообразующие примеси и примеси магнитных металлов.

С этой точки зрения значительный научный интерес представляют исследования свойств редкоземельных металлов высокой и особой чистоты, показывающие потенциал их практического применения при создании новых функциональных материалов на их основе.

Постоянные магниты на основе соединений  $R_2Fe_{14}B$  ( $R = Nd, Pr, Dy, Tb$ ) со структурой типа  $Nd_2Fe_{14}B$  являются одним из наиболее масштабных и практически значимых применений РЗМ. Для повышения такой характеристики, как коэрцитивная сила, ответственной за термовременную стабильность спеченных магнитов, осуществляют легирование сплава базового химического состава ( $Nd_2Fe_{14}B$ ) тяжелыми РЗМ - Dy и Tb.

Весьма перспективным является также создание термостабильных магнитов на основе системы (Nd,Pr)-Fe-B, в которой празеодим является одним из заместителей неодима, способным положительно влиять на свойства магнитов.

Исходя из вышесказанного, работа Кольчугиной Н.Б., в которой разработаны и усовершенствованы методы глубокой очистки металлов применительно к многим РЗМ с получением остродефицитных в России чистых и особо чистых РЗМ, определены их теплоёмкости в широком интервале температур, а так же исследованы возможности разработки новых функциональных и, в частности, магнитных материалов с новым комплексом свойств, является весьма актуальной.

**Структура и основное содержание работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, каждая из которых содержит краткий обзор литературы по рассматриваемой в ней проблематике, списка цитируемой литературы из 280 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 316 страницах машинописного текста и содержит 53 таблицы, 123 рисунка.

В работе впервые выполнена систематизация экспериментальных данных

о примесном составе РЗМ особой чистоты, рассмотрены особенности очистки металлов при проведении процессов вакуумной дистилляции-сублимации, установлено влияние примесного состава на формирование фундаментальных свойств РЗМ, определены теплоёмкости особо чистых РЗМ в широком интервале температур и уточнены диаграммы состояния системы Pr-Fe, Pr-Fe-B, а также разработаны магнитные материалы с новым комплексом свойств.

Во введении обоснована актуальность работы, показана степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи работы, представлены научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, методология и методы исследований, а так же сведения о степени достоверности результатов работы и их апробации.

В первой главе диссертации, на основании обзора литературы обозначены предмет и задачи исследований в части получения особо чистых РЗМ методами дистилляционно-сублимационной и зонной перекристаллизации. Описаны методики и установки, использованные диссертантом для очистки РЗМ технической чистоты Nd, Pr, Gd, Dy, Tb, Er, Ho, Tm, Lu, Y. Для каждого металла отработаны режимы процесса очистки, металлы проанализированы на содержание от 55 до 73 примесных элементов. В качестве характеристики общей чистоты металла использовано также отношение электросопротивлений  $R_{300\text{ К}}/R_{4.2\text{ К.}}(RRR)$ . Установлено, что в результате кристаллизации РЗМ из паровой фазы в процессе дистилляции-сублимации формируется направленная структура, состоящая из удлинённых кристаллов от 0,5 до 2,5 мкм в поперечном сечении, и мелких округлых зерен размером от 30 до 50 нм, расположенных в промежутках между кристаллами. Наличие такой структуры, по заключению диссертанта, определяет ряд особенностей функциональных свойств данных металлов, типичных для их монокристаллического состояния.

Во второй главе на основе обзора литературных данных по теплоемкости РЗМ показано, что она зависит от степени их чистоты и имеющиеся литературные данные противоречивы, поэтому следует проводить дополнительные исследования. Магнетизм, магнитные переходы и широкий спектр магнитных структур, являющиеся особенностью РЗМ, могут быть объяснены и интерпретированы, в том числе, на основании температурной зависимости теплоемкости. В работе выделены две группы примесей, оказывающих заметное влияние на низкотемпературную теплоемкость РЗМ - это газообразующие примеси (O, H, N, C) и примеси магнитных металлов (Fe, Cr, Mn, ряд РЗМ). Приведены результаты определения температурной

зависимости теплоемкости иттрия, лютеция празеодима, эрбия и тулия особой чистоты при криогенных и низких температурах. Получены данные о термодинамических параметрах (приведенной энергии Гиббса, энтропии и разности энтальпий) празеодима, эрбия и тулия и магнитных переходах в этих металлах.

В третьей главе приведен анализ имеющихся литературных данных для фазовой диаграммы системы Pr-Fe. Основное противоречие фазовых диаграмм системы Fe-Pr – возможное существование соединения  $\text{PrFe}_2$  в равновесных условиях. Диссертантом отмечено, что данные рентгеноструктурных исследований кристаллической структуры соединений 1:2 в литературе отсутствуют.

В работе синтезированы методом плавки и последующих отжигов ( $650^\circ\text{C}$  (30 мин),  $400$  и  $600^\circ\text{C}$  (100 и 500 ч),  $800^\circ\text{C}$  (30 ч) и  $1000^\circ\text{C}$  (1 ч)), а также ступенчатых отжигов сплавы системы Fe-Pr в широком интервале концентраций с использованием празеодима, очищенного методом вакуумной дистилляции. При этом установлено существование соединения  $\text{PrFe}_2$  в равновесной системе и определены структура соединения (типа  $\text{MgZn}_2$ ), параметры решетки и уточнены диаграммы состояния системы Fe-Pr и фазовые равновесия в системе Fe-Pr-B на основании данных дифференциально-термического (ДТА), металлографического и рентгеноструктурного анализов, а так же дифракции электронов.

В четвертой главе приведены результаты анализа литературных данных по использованию процессов зернограничной диффузии в производстве спеченных магнитов на основе систем R-Fe-B (R = Nd, Pr, Tb, Dy) с повышенными гистерезисными характеристиками.

В диссертации предложено для повышения гистерезисных свойств магнитов использование в качестве легирующих добавок гидридов РЗМ для реализации зернограничной диффузии тяжелых РЗМ и зернограничного структурирования, а так же отработаны режимы синтеза гидридов с использованием дистиллированных РЗМ (тербия, диспрозия и неодима) и изготовления магнитов на основе систем Fe-Nd-B и Fe-Pr-B при ресурсосберегающем потреблении тяжелых РЗМ.

**Научной новизной работы**, представленной к защите, на мой взгляд, является то, что в ней впервые:

1) установлена структура дистиллированных-сублимированных РЗМ, состоящая из удлиненных кристаллов от 0,5 до 2,5 мкм в поперечном сечении и округлых зерен размером 30-50 нм, находящихся в промежутках между кристаллами, определены теплоемкости РЗМ особой чистоты Pr, Er, Tm, Lu, Y и влияние примесей на формирование температурной зависимости их теплоемкости при криогенных и низких температурах;

2) уточнена диаграмма состояния системы Pr-Fe, доказано существование соединения  $\text{PrFe}_2$  в двух модификациях со структурами фаз Лавеса C14 и C15 и на их основе уточнено фазовое равновесие в системе Pr-Fe-B;

3) выявлены закономерности формирования, изменения структуры и повышения свойств постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B, полученных методом бинарного легирования гидридами РЗМ (диспрозия, тербия, празеодима и неодима), для реализации процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования, а так же обнаружены наноразмерные неоднородности в распределении РЗМ в пределах зерна, которые существенно повышают их коэрцитивную силу по намагниченности при незначительном уменьшении остаточной магнитной индукции;

4) установлено повышение термической стабильности гистерезисных характеристик, коэрцитивной силы  $j_{H_c}$  и критического поля  $H_k$ , постоянных магнитов Nd-Fe-B, полученных из порошковой смеси, содержащей гидрид  $\text{DyH}_2$ , и обоснованы причины наблюдаемого явления, связанного с увеличением жесткости решетки фазы 2-14-1, легированной диспрозием, в приграничных областях зерен;

5) установлены закономерности формирования структуры и химического состава фазовых составляющих постоянных магнитов системы (Nd,Pr)-Fe-B и показано влияние спин-переориентационного перехода фазы со структурой типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  на формирование их гистерезисных характеристик при низких температурах.

Таким образом, результаты работы можно рассматривать как основу для формирования нового научного направления - металловедения редкоземельных элементов особой и высокой чистоты.

**Практическая значимость результатов работы подтверждается тем, что:**

1) процессами дистилляции-сублимации получены РЗМ особой чистоты, наиболее чистые в нашей стране с содержанием РЗМ не менее 99.9 мас.%, пригодных для проведения фундаментальных исследований их свойств и свойств сплавов на их основе, что соответствует мировому уровню;

2) метод зонной перекристаллизации неодима с использованием дуговой печи и медного кристаллизатора оригинальной конструкции может быть рекомендован для очистки от примесей и других РЗМ, а также для подготовки сплавов при изготовлении магнитов с повышенными магнитными свойствами;

3) данные по изобарной теплоемкости  $C_p^\circ(T)$  празеодима, эрбия, тулия особой чистоты в широком интервале температур и определенные термодинамические функции - приведенная энергия Гиббса  $\Phi^\circ(T)$ , энтропия  $S^\circ(T)$  и разность энтальпий  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  - включены в банк термодинамических данных ИВТАНТЕРМО;

4) данные о фазовых равновесиях в системах Pr-Fe и Pr-Fe-B и о кристаллической структуре соединения  $\text{PrFe}_2$  могут быть использованы при изготовлении уникальных магнитов с повышенными магнитными свойствами. Так, предложены составы постоянных магнитов системы (Nd,Pr)-Fe-B с содержанием празеодима 13 и 15 мас. % с температурой спин-переориентационного перехода ниже 77 К и магнитной энергией  $(BH)_{\text{max}} = 408\text{-}448 \text{ кДж/м}^3$ ;

5) способ получения термостабильных магнитов на основе системы Nd-Fe-B с использованием добавок гидридов РЗМ ( $\text{TbH}_{2-3}$ ,  $\text{DyH}_{2-3}$ ,  $\text{PrH}_2$ ,  $\text{NdH}_2$ ), используемый на предприятии АО "Спецмагнит", защищенный патентами России может применяться и на других предприятиях.

**Достоверность** выдвигаемых на защиту научных положений и результатов теоретических и экспериментальных исследований не вызывает сомнений, поскольку она обусловлена корректностью применяемых в работе методов исследований и расчетов, на основе которых сделаны выводы о реализации технологий очистки и получения РЗМ особой чистоты, аттестованных по примесному составу, использованием современного аттестованного оборудования, при изучении свойств и структуры сплавов и магнитотвердых материалов, а также сопоставлением полученных результатов с имеющимися литературными данными.

Работа прошла очень обширную и значимую апробацию, ее материалы были доложены и обсуждены на более 40 Международных и Всероссийских конференциях, симпозиумах и семинарах, проходивших как в России (г. Москва, г. Санкт-Петербург, г. Новосибирск, г. Суздаль и др.), так и за рубежом (Сан-Диего, США; Гуаньчжоу, Китай; Дармштадт, Германия; Шибеник, Хорватия и др).

Основные положения диссертационной работы опубликованы в 63 работах в научных журналах, сборниках и трудах конференций, включая 35 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

**Личный вклад автора** несомненен, поскольку он состоит в выборе объектов исследований, постановке цели и задач, разработке программ исследований, формулировке выводов и рекомендаций, самостоятельном выполнении экспериментальных исследований либо непосредственном участии в них, обработке, интерпретации и анализе результатов, обобщенных в данной работе, написании статей и подготовке публикаций. Автору принадлежит ведущая роль в разработке нового подхода - использования гидридов РЗМ в качестве компонентов порошковых смесей при получении высокоэффективных постоянных магнитов на основе систем R-Fe-B (R = Nd, Pr, Dy, Tb).

Проведенный анализ материалов, представленных в диссертационной работе Кольчугиной Натальи Борисовны, выявил, на мой взгляд, и некоторые недостатки:

1) в работе для получения спеченных магнитов на основе систем R-Fe-B (R = Nd, Pr, Tb, Dy) с повышенными гистерезисными характеристиками предложено использование гидридов РЗМ в качестве легирующих компонентов, полученных при синтезе с использованием дистиллированных РЗМ (т.е. высокой чистоты). При этом базовые магнитные сплавы, видимо, были получены из металлов технической чистоты, на это указывают данные, приведенные в таблице 48, в которой содержание кислорода составляет более 1,14% мас. В этом случае имеет ли смысл использовать особо чистые металлы для получения их гидридов?

2) имеются не очень удачные выводы по результатам работы. Так после исследований по определению теплоемкости празеодима диссертант пишет (С. 95) «... удовлетворительное согласие полученных данных с

литературными данными, термодинамические параметры празеодима в интервале температур 5-300 К определены с высокой точностью и являются вполне надежными». Если эти данные совпадают с литературными, то зачем приводить результаты этих исследований в диссертации?

3) есть замечания орфографического, стилистического и оформительского характеров. В частности, перечисления пунктов задачи работы, научной новизны и т.д.; на теоретических графиках (рис. 3 и 4) почему то проставлены точки, а на осях этих графиков нет размерностей параметров; многие графики приведены при различных масштабах (рис. 6-11, 15-16 и т.д.); в таблицах 8, 9, 17 имеются неточности; значения всех физических параметров лучше при водить в системе СИ; произведение размерностей величин в знаменателе следует заключить в скобки, например, Дж/(моль К) и другие.

Указанные недостатки не снижают ценности и значимости для науки и производства результатов проведенных диссертантом исследований.

Диссертационная работа написана технически грамотным и лаконичным языком. Автореферат по содержанию полностью соответствует диссертационной работе, и они оба отвечают требованиям, предъявляемым ВАК к таким работам.

Диссертационная работа полностью соответствует паспорту специальности 05.16.01, поскольку в ней рассмотрены особенности очистки редкоземельных металлов при проведении процессов вакуумной дистилляции-сублимации, установлено влияние примесного состава на формирование фундаментальных свойств РЗМ, определены ряд термодинамических параметров особо чистых РЗМ в широком интервале температур и уточнены диаграммы состояния систем Pr-Fe и Pr-Fe-B, а также разработаны магнитные материалы на основе РЗМ с новым комплексом магнитных и эксплуатационных свойств (п. 1 Изучение взаимосвязи химического и фазового составов (характеризуемых различными типами диаграмм), в том числе диаграммами состояния с физическими, механическими, химическими и другими свойствами сплавов; п.2 Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях; п. 9 . Разработка новых принципов создания сплавов, обладающих заданным комплексом свойств, в том числе для работы в экстремальных условиях).

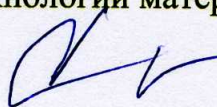
В целом, работа производит хорошее впечатление, она выполнена на актуальную тему и, на мой взгляд, является полностью завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором



исследований разработаны теоретические и практические положения, совокупность которых можно квалифицировать как формирование нового научного направления - металловедения редкоземельных элементов особой и высокой чистоты, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

В связи с этим считаю, что диссертационная работа полностью соответствует требованиям ВАК, а диссертант, **Кольчугина Наталья Борисовна** заслуживает присуждения ей ученой степени доктора технических наук по специальностям 05.16.01 - «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

Профессор кафедры химии и технологии материалов современной энергетики,  
доктор технических наук

 В.Л. Софронов

25.07.2018

Почтовый адрес: 636036, ЗАТО Северск Томской обл., пр-т

Коммунистический, 65

Тел.: 8-3822-780-218

E-mail: [VLSofronov@mephi.ru](mailto:VLSofronov@mephi.ru)

Подпись профессора Софронова В.Л. заверяю

И.о. руководителя Северского технологического института НИЯУ МИФИ



 С.А. Карпов