



**УТВЕРЖДАЮ**

Директор ИФФТ РАН

д.ф.-м.н. А.А. Левченко

2019 г.

## **ОТЗЫВ**

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) на диссертационную работу

**Мардани Масумы**

**«ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ Fe-РЗМ-С И Fe-РЗМ-{Co, Ni} И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ»,**

представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Известно, что прогресс в технике в значительной степени зависит от уровня научных разработок в области физико-химического анализа многокомпонентных систем и кристаллохимии неорганических соединений, является источником необходимой информации о структуре и свойствах новых простых и сложных веществ, которая составляет научную базу для поиска новых материалов.

Диссертация Мардани Масумы посвящена исследованию физико-химического взаимодействия в трехкомпонентных системах на основе переходных и редкоземельных металлов, а именно исследованию фазовых равновесий и фазовых превращений в сплавах Fe-РЗМ-С и Fe-РЗМ-{Co, Ni} (в которых РЗМ - редкоземельный металл La и Ce), выявлению закономерностей фазообразования, стабильности двойных и тройных соединений и построению диаграмм состояния шести трехкомпонентных систем Fe-La-C, Fe-Ce-C, Fe-La-Co, Fe-La-Ni, Fe-Ce-Co, Fe-Ce-Ni во всей области концентраций в широком интервале температуры,

включая кристаллизацию, а также четырех двухкомпонентных систем Fe-La, La-Co, La-Ni и Ce-Ni.

Исследование физико-химического взаимодействия в системах с участием редкоземельных элементов важны как с научной, так и с практической точек зрения, учитывая исключительную способность этих систем к образованию многочисленных соединений с интересными физическими и химическими свойствами, что открывает широкие перспективы создания новых материалов для применения их во многих отраслях промышленности. Ввиду того, что как компоненты, так и соединения представленных двойных и тройных систем обладают ценными физическими свойствами, можно надеяться на получение новых сплавов с ценными для практики характеристиками. Однако до сих пор отсутствовали данные о характере фазовых равновесий в трехкомпонентных системах Fe-{La, Ce}-C и Fe-{La, Ce}-{Co, Ni}, что ограничивало возможности целенаправленного поиска новых материалов на их основе. Именно сведения о строении диаграмм состояния делают возможным получение новых веществ, а установленные закономерности является базисом для прогноза систем, в которых можно ожидать их образования. Учитывая сказанное, диссертационная работа Мардани Масумы, безусловно, является актуальной.

В работе использован большой комплекс современных методов исследования, а именно дифференциальный термический анализ, рентгеновский фазовый анализ, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, калориметрические измерения. Результаты исследования достоверны и надежны, их корректность не вызывает сомнений, что объясняется большим объемом экспериментов.

Научная новизна диссертационной работы основывается на результатах проведенного впервые физико-химического исследования до сих пор крайне мало изученных трехкомпонентных систем Fe-{La, Ce}-C и Fe-{La, Ce}-{Co, Ni}, а также двухкомпонентных Fe-La, La-Co, La-Ni и Ce-Ni и исследованию термодинамических свойств фаз (изложенных в третьей главе). В частности:

1. Найдено новое бинарное соединение  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ , определена его кристаллическая структура как ромбоэдрическая (структура типа  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ ,  $hR72-R-3m$ ), рассчитаны параметры решетки, установлены температура и характер образования ( $\text{L} + \text{CeNi}_5 \rightleftharpoons \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ ,  $1123^\circ\text{C}$ ).

2. Построена новая диаграмма состояния ограничивающей бинарной системы Fe-La, которая существенно отличается от предложенной в литературе.

3. Впервые установлено наличие замкнутого купола расслоения в жидкой фазе в тройной системе La-Fe-C. Определены температура и характер образования тройного соединения  $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$  ( $\tau$ ) ( $\text{L} + \beta\text{LaC}_2 + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons \tau$ ,  $1250^\circ\text{C}$ ).

4. Впервые определены температура и характер образования тройного соединения в системе Fe-Ce-C. Также определен его точный химический состав как  $23\text{Fe}-29\text{Ce}-48\text{C}$ .

6. Впервые установлено наличие непрерывных рядов твердых растворов  $\text{Ce}(\text{Co},\text{Fe})_2$  и  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$  при температуре солидус между изоструктурными фазами Лавеса  $\text{CeFe}_2$  и  $\text{CePm}_2$  ( $\text{Pm} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) (структура типа  $\text{MgCu}_2$ ,  $cF24-Fd-3m$ ).

7. Показано, что изостехиометрические соединения  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  (структура типа  $\text{Zn}_{17}\text{Th}_2$ ,  $hR57-R-3m$ ) и  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$  (структура типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ,  $hP38-P6_3/mmc$ ) образуют непрерывный ряд твердого раствора  $\text{Ce}_2(\text{Co},\text{Fe})_{17}$  как при температуре солидус так и при  $900^\circ\text{C}$ .

8. Впервые определены температура и характер образования тройного соединения  $(\text{Co},\text{Fe})_{17}\text{La}_2$  ( $\tau$ ) в системе Fe-Co-La ( $\text{L} + \text{LaCo}_{13} + \text{LaCo}_5 \rightleftharpoons \tau$ ,  $\sim 1000^\circ\text{C}$ ). Показано, что  $\tau$  имеет широкую область гомогенности от 46 до  $\sim 78$  ат. % Co при температуре солидус, которая расположена вдоль изоконцентраты 11 ат.% La, а не 15 ат.% La как было показано ранее.

9. Впервые определены энтальпии образования фазы Лавеса  $\text{Fe}_2\text{Ce}$ , а также тройной интерметаллической фазы  $\text{Fe}_{13.1-11.0}\text{Mn}_{3.9-6.0}\text{Ce}_2$  различного химического состава методом калориметрии сброса.

Научное и практическое значение работы состоит в том, что полученный большой массив новой научной информации о структуре и свойствах сих пор практически не исследованных сплавов с участием редкоземельных и переходных металлов расширяет научный базис для разработки новых материалов. Важными для разработки новых функциональных материалов также являются результаты исследований термодинамических свойств ряда двойных и тройных фаз. Изложенный в диссертации материал имеет также информационную и справочную ценность для идентификации фаз при разработке новых материалов, прогнозирования диаграмм состояния многокомпонентных систем с участием переходных и редкоземельных металлов.

Диссертационная работа Мардани Масумы изложена на 249 страницах, включает 74 таблицы, 76 рисунков и состоит из введения, трех глав, общих выводов и списка литературы из 188 наименования. Текст проиллюстрирован многочисленными рисунками, воспроизводящими выходные экспериментальные данные, и графиками, в которых обобщены результаты исследований отдельных систем в виде элементов диаграмм состояния. К положительным чертам работы следует отнести широкое привлечение для исследования структуры сплавов методов электронной микроскопии, которые обеспечивают безусловную надежность идентификации фаз.

Во введении определена актуальность работы, изложены цели и задачи исследований, отмечаются научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В литературном обзоре (первая глава) подробно изложены сведения о строении диаграмм состояния двухкомпонентных систем, образованных редкоземельными металлами (La, Ce) с углеродом и переходными металлами PЗМ- $\{C, Mn, Fe, Co, Ni\}$ , а также железа с углеродом и переходными металлами Fe- $\{C, Mn, Co, Ni\}$  и тройных Fe-PЗМ- $\{C, Mn, Co, Ni\}$ ; приведены кристаллографические характеристики двойных и тройных соединений.

В завершении обзора сформулированы конкретные задачи, вытекающие из проведенного анализа литературных данных, решение которых оказалось необходимым для достижения поставленной в работе цели. Следует отметить полноту собранной и обработанной информации, высокий уровень проведенного анализа литературных данных.

Во второй главе приведены исходные материалы, методы приготовления и исследования образцов.

В третьей главе (крупнейшей по объему) подробно изложены результаты экспериментальных исследований, а также их обсуждение. Диссертантом синтезированы и исследованы с использованием комплекса физико-химических методов более 250 сплавов, как в литом, так и в отожженном при различных температурах состояниях. Представлены результаты исследования фазовых равновесий в шести трехкомпонентных системах Fe-{La, Ce}-C и Fe-{La, Ce}-{Co, Ni}, во всей области концентраций, в широком интервале температуры, включая область плавления-кристаллизации сплавов, а также четырех двухкомпонентных систем Fe-La, La-Co, La-Ni и Ce-Ni. Все результаты исследования диаграмм состояния трехкомпонентных и двухкомпонентных систем получены впервые. Диаграммы состояния пяти тройных систем Fe-La-C и Fe-{La, Ce}-{Co, Ni} представлены в виде проекций поверхностей ликвидус и солидус во всей области концентраций. Системы Fe-Ce-C и Fe-{La, Ce}-{Co, Ni} также представлены в виде изотермических сечений: при 1100°C для системы Fe-Ce-C, при 900°C для системы Fe-Ce-Co, при 500 и 600°C для системы Fe-La-Co, при 500°C для системы Fe-La-Ni и при 750 и 950°C для системы Fe-Ce-Ni. В третьей главе также приведены результаты исследования термодинамических свойств бинарных фаз Fe<sub>17</sub>Se<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>Se, а также тройной фазы Fe<sub>13.1-11.0</sub>Mn<sub>3.9-6.0</sub>Se<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) различного химического состава методом калориметрии сброса.

Следует отметить, что Мардани Масума провела значительные по объему и научной значимости исследования, результаты которого имеют фундаментальное значение и будут использованы в качестве исходных данных для дальнейших

работ в этом направлении. Личный вклад диссертанта заключается в анализе и систематизации литературных сведений, синтезе образцов, установлении фазовых равновесий в шести трехкомпонентных системах Fe-{La, Ce}-C и Fe-{La, Ce}-{Co, Ni}, во всей области концентраций, четырех двухкомпонентных систем Fe-La, La-Co, La-Ni и Ce-Ni, а также исследовании термодинамических свойств фаз.

Достоверность полученных экспериментальных данных обеспечена квалифицированным использованием комплекса методов исследования, включая дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, микрорентгеноспектральный анализ, микрорентгеноспектральный анализ и калориметрические исследования. Достоверность и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в работе, базируется на адекватном анализе большого массива данных.

Подытоживая сказанное, хочется подчеркнуть высокий научный уровень диссертационной работы, большой объем новой достоверной научной информации; хорошее впечатление производит детальное изложение материала, глубокий анализ данных с широким привлечением литературных сведений.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Микроструктура образцов в некоторых случаях приводится с разным увеличением, что затрудняет сопоставление подобных фаз при различных условиях их получения.

2. Способы приготовления сплавов - выплавка и термообработка - подробно описаны, однако не сообщается, каким образом контролировали достижения образцами состояния термодинамического равновесия.

3. Не ясно, какими соображениями руководствовался диссертант при выборе состава сплавов для исследований, и насколько надежно можно было контролировать химическую однородность образцов; как оценивает диссертант погрешность, с которой определены координаты инвариантных точек в диаграммах состояния.

Несмотря на сделанные замечания, в целом работа создает очень хорошее впечатление. По объему выполненной экспериментальной работы, научным уровнем, актуальности, новизне и практической значимости полученных результатов, диссертационная работа Мардани Масумы «Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах Fe-РЗМ-С и Fe-РЗМ-{Co, Ni} и термодинамические свойства фаз», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

Диссертация была заслушана и обсуждалась на научном семинаре «Физическое материаловедение» ИФФТ РАН 2 октября 2019 года. На семинаре присутствовало 11 человек, из них докторов наук – 2 человека, кандидатов наук – 9 человек.

Отзыв составил

Заведующий Лабораторией поверхностей раздела в металлах

Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Института физики твердого

тела Российской академии наук (ИФТТ РАН),

проф., д.ф.-м.н.

Борис Борисович Страумал



Сведения о ведущей организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)

Адрес: г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна д.2,  
142432, Россия

Телефон: 8 (496) 522 19 82

Адрес электронной почты: [adm@issp.ac.ru](mailto:adm@issp.ac.ru)