

«УТВЕРЖДАЮ»

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



"Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина"

ГНЦ ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П. Бардина"

105005 г. Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2
Тел.: +7 (495) 777-93-01; факс: +7 (495) 777-93-00
e-mail: chermet@chermet.net
www.chermet.net

Заместитель генерального директора
по научной деятельности ФГУП
ГНЦ «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»,

Ю.Ю. Заплаткин

« 16 » 06 2021 г.

« 16 » 06 2021 год № 1496-2/17
на № от

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Минковой Ирины Олеговны «Структура и магнитные свойства нанокompозитов на основе железа, синтезированных в процессе объемного азотирования методами высокотемпературного спекания и механосплавления», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 «Материаловедение (металлургия)»

Исследования, направленные на поиск новых материалов для их использования в постоянных магнитах, играют важную роль в развитии современной техники, так как дают возможность выбора и понимание необходимости применения дефицитных, прежде всего редкоземельных металлов. В этой связи диссертационная работа Минковой И.О., в которой исследована возможность использования азотирования в объеме железа и сплавов на его основе, обладает несомненной актуальностью для материаловедения и металлургии.

Диссертация изложена на 166 страницах, содержит 88 рисунков, 24 таблицы; библиографический список содержит 137 наименований. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и одного приложения.

В первой главе И.О.Минкова, проведя аналитический обзор литературы, рассмотрела существующие теоретические и

экспериментальные данные о фазовом составе, структуре и гистерезисных магнитных свойствах сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$, возможности объемного азотирования этого сплава и собственно железа, как при нагреве, так и при проведении активационных процессов в высокоэнергетической планетарной мельнице, проблемы, связанные с априорным анализом возможности протекания химических реакций, а также вопросы технологии упорядочения нитрида $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N} \rightarrow \alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$.

Во второй главе описываются использованные в работе материалы и методики исследований, в частности, рентгеноструктурный анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная и мессбауэровская спектроскопия, методы измерения магнитных свойств.

В третьей главе представлены результаты исследования микроструктуры, фазово-структурного состояния и магнитных свойств сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ с кристаллической структурой по типу ThMn_{12} , в шихте которого вместо кремния вводился нитрид Si_3N_4 , а вместо циркония – титан. Это привело к увеличению намагниченности насыщения на $\approx 30\%$ и повышению коэрцитивной силы почти в 4 раза. Тем не менее, полученный уровень намагниченности насыщения и особенно коэрцитивной силы остается недостаточно высокими: $\sigma_s \leq 158 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ (158 emu/g); $H_c \leq 12,4 \text{ кА/м}$ (155 Э).

Здесь же автором предложен относительно простой метод определения пути направления необратимой химической реакции; в эксперименте и по известным литературным данным получены результаты, соответствующие предсказанным по предложенному методу.

В четвертой главе исследованы структура и магнитные свойства смешанных и спрессованных порошков железа с нитридами бора, алюминия и кремния после высокотемпературных нагревов; в соответствие с предложенным автором методом прогнозирования протекания химических реакций, протекающие при этом процессы должны сопровождаться

появлением нитридов железа. Что и было продемонстрировано экспериментально. Показано, что в случае синтезированного материала Fe – BN значение коэрцитивной силы составляет $H_c = 39,7$ кА/м (0,5 кЭ). При этом в составе этого материала фаза α'' -Fe₁₆N₂, что объяснено и доказано, образуется не вследствие проведения закалки и отпуска и не при низкотемпературном изотермическом азотировании, как это отмечалось в литературе, а в результате медленного охлаждения с печью.

Пятая глава диссертационной работы посвящена получению магнитотвердого материала из порошков магнитомягкого железа и нитрида бора в результате активационных процессов, протекающих в высокоэнергетической планетарной мельнице. Автору удалось показать, что результатом взаимодействия Fe и BN является формирование на поверхности частиц железа химических связей типа N-Fe, B-Fe и Fe-O, которые можно ассоциировать с формированием нитридов и боридов Fe, а также метагидроксида FeO(OH) и аморфного оксида бора B₂O₃. Наибольшее значение коэрцитивной силы $H_c = 32,5$ кА/м (408 Э) получено при соотношении Fe:BN = 1 после 60 часовой продолжительности активации. Увеличение этой продолжительности до 90 ч, а также вылеживание образца в течение полугода не приводит к изменению коэрцитивной силы.

Последующий нагрев в азоте изменяет величину коэрцитивной силы. Она достигает значений $H_c = 44,7$ кА/м (562 Э) после отжига 200 °С в течение 50 ч; $H_c = 43,0$ кА/м (540 Э) после отжига 600 °С в течение 2 ч; $H_c = 41,7$ кА/м (562 Э) после отжига 500 °С в течение 5 ч. Превышение температуры выше 600 °С, увеличение продолжительности отжига выше приведенных значений для каждой температуры и замены среды с азота на вакуум давлением 1...10 Па уменьшает значения коэрцитивной силы.

К числу наиболее интересных и практически значимых результатов диссертационной работы И.О.Минковой следует отнести следующее:

1. Возможность образования нитридов железа в результате реакционного спекания в системах железо – нитриды бора, алюминия или кремния.

Полученные таким методом материалы приобретают магнитотвердые свойства, превышающие свойства сталей, закаливаемых на мартенсит или дисперсионно твердеющих сплавов на основе α -железа.

2. Высокоэнергетический помол смеси порошков Fe и BN в планетарной шаровой мельнице позволяет получать магнитотвердый материал из изначально магнитомягкого железа и немагнитного нитрида бора. Полученные после измельчения смеси порошков Fe-BN и отжига материалы имеют магнитные свойства, сравнимые со сплавами Альни и магнитотвердыми материалами на основе дисперсионно-твердеющих сплавов Fe-Mo, Fe-Co-Mo и Fe-Co-W.

Достоверность результатов работы обеспечивается их воспроизводимостью при выполнении экспериментов, проведением исследований на современном оборудовании, функционирование которого основано на различных физических методах, взаимодополняющих друг друга, применением проверенных методик исследования, согласованием полученных данных с известными литературными данными.

Результаты работы доложены и обсуждены на семи российских и международных конференциях, а также опубликованы в пяти рецензируемых журналах; по результатам работы получен патент.

По диссертационной работе следует сделать следующие замечания:

1. Автором для исследования влияния азотирования на магнитные свойства был выбран сплав $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$, о котором известны низкие гистерезисные магнитные свойства. Вероятно, было бы интереснее рассматривать сплавы с кристаллической структурой по типу ThMn_{12} с Sm или Nd, которые и без азотирования обладают высокими магнитными свойствами.

2. При активационных процессах в высокоэнергетических мельницах присутствует неупругие удары шаров. Соответственно, происходит нагрев порошка. В работе коэрцитивная сила зависит от температуры последующего после активации отжига, следовательно, надо было, несмотря на очевидную

сложность, попытаться оценить температуру порошка при проведении активации.

В целом можно заключить, что научное исследование, выполненное Минковой Ириной Олеговной, заслуживает высокой оценки. Замечания не ставят под сомнение основные выводы диссертации. Результаты работы имеют значительную научную и практическую ценность. Автореферат полностью отражает содержание представленной диссертации. Основные результаты работы опубликованы в ведущих научных изданиях, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science.

Диссертация Минковой Ирины Олеговны представляет собой законченную научную работу. По тематике, актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности сформулированных выводов диссертация соответствует специальности 05.16.09 «Материаловедение (металлургия)», а ее автор Минкова Ирина Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Заключение принято на семинаре Научного центра металловедения и физики металлов ФГУП ГНЦ «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина». Присутствовало на семинаре 18 членов НТС. Результаты голосования: «за» - 18, «против» - 0; «воздержалось» - 0, протокол № 5/21 от 24.05.2021 г.

Заместитель директора НЦМФМ, к.т.н.



А.И.Ковалев

Ученый секретарь НТС НЦМФМ, к.ф.-м.н.



В.П.Филиппова

(495)777-93-01

chermet@chermet.net