

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Рахимова Хуршеда Абдуллоевича на тему: «Твердые растворы на основе висмутидов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04–физическая химия

Актуальность исследования.

Развитие новых областей техники настоятельно требует создание материалов с принципиально новыми свойствами, сочетающих в себе разнообразные характеристики: электрические, магнитные, оптические и другие. В связи с этим важное значение приобретают исследования, связанные с разработкой материалов, проявляющих повышенные физико-химические, в частности, магнитные свойства.

В последнее время все большее внимание исследователей, в поиске новых магнитных материалов, привлекают редкоземельные элементы (РЗЭ), сплавы и соединения, полученные на их основе. Так, например, ортоферриты и ферриты-гранаты РЗЭ нашли практически применение, как магнитный материал, для изготовления постоянных магнитов, запоминающих и логических устройств.

В этом плане актуальными являются исследования сплавов и соединений РЗЭ с другими элементами периодической системы Д.И. Менделеева, в частности, с висмутом на основе которых возможно создание новых перспективных магнитных материалов.

Помимо практического значения сплавы и соединения на основе РЗЭ представляют интерес и с теоретической точки зрения. Изучение изменения физико-химических свойств сплавов и соединений с заполнением 4f – уровня позволяет создать основы для развития новых теоретических представлений.

Степень разработанности темы.

Согласно литературным данным, наиболее полные сведения имеются по моновисмутидам РЗЭ. Антимониды и висмутиды РЗЭ других составов изучены крайне незначительно. Установлено, что среди всех известных сплавов и со-

единений РЗЭ с висмутом Gd_4Bi_3 проявляют самую высокую парамагнитную температуру Кюри (365 К). При этом в научной литературе нет сведений по диаграммам состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), и физико-химическим свойствам твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$), образующихся в этих системах и являющимися объектами исследования в данной диссертационной работе.

Целью диссертационной работы явилось синтез твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), установление их физико-химической природы и получение материалов, проявляющих повышенные магнитные свойства, относительно висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

Рахимовым Х.А. проведена значительная по объёму экспериментальная работа, которая имеет как научную, так и практическую значимость.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- разработаны научно-обоснованные методы синтеза висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$);

- построены диаграммы состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), что позволило установить закономерность в их строении, которая проявляется в образовании изоструктурного ряда твердых растворов замещения $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$), кристаллизующихся в ромбической сингонии типа Y_5Bi_3 и в однотипности систем.

и однотипности систем;

- определены парамагнитные температуры Кюри, характер проводимости и оценен тип магнитного упорядочения висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$); $x = 0.5 \div 4.5$);

- Получены твердые растворы $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$), обладающие повышенными магнитными свойствами, относительно висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы.

Теоретическая интерпретация данных по диаграммам состояния, синтезу висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), а также электрофизическим и магнитным их свойствам можно применить для объяснения физико-химических свойств других соединений и сплавов РЗЭ с висмутом.

Практическая значимость работы заключается в следующем: висмутиды Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$), могут быть использованы в криогенной технике для усиления магнитного потока и магнитной индукции в магнитных материалах и в электронной технике для создания термоэлементов и резисторов. Кроме того, данные по физико-химическим свойствам висмутидов является справочным материалом и могут быть использованы в учебном процессе.

Достоверность и апробация диссертационной работы.

Достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обусловлена корректностью применяемых в работе физико-химических методов исследований; использованием аттестованного оборудования, обеспечивающего достаточный уровень надежности результатов; комплексным применением взаимодополняющих измерительных методов.

Основные результаты диссертационной работы прошли апробацию на 16 международных и республиканских конференциях.

Сформулированные Рахимовым Х.А. выводы логично основываются на приведенных в диссертации литературных данных и результатах собственных исследований.

Вклад автора заключался в определении путей решения поставленных задач, обработке экспериментальных данных, формулировке основных положений и выводов диссертационной работы.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 38 научных работ из них 6 в журналах рекомендуемых ВАК Российской Федерации. Получено 3 малых патента Республики Таджикистан.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа представляет собой рукопись объемом 125 страниц, состоит из введения и 4 глав, посвященных обзору литературы, синтезу висмутидов РЗЭ, результатам исследования электрофизических, магнитных свойств и их обсуждению, выводам и приложения, включающего патенты, таблицы расчета дифрактограмм, акт испытаний и акт использования результатов исследования в учебном процессе. Диссертационная работа иллюстрирована 43 рисунками, 20 таблицами и 24 страницами приложений. Список использованной литературы включает 115 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы, изложены цель и научная новизна диссертации, практическая ценность и ее структура.

Первая глава диссертации по традиции посвящена анализу известных в литературе данных и касается сведений по диаграммам состояния систем, методам получения, электрофизическим, магнитным, теплофизическим и химическим свойствам сплавов и соединений систем РЗЭ – висмут. В обзоре представлена информация о всех формульных типах висмутидов. Нельзя не согласиться с автором работы в том, что мало изученность висмутидов РЗЭ, отличных от эквиатомного состава, объясняется слабой обоснованностью методик синтеза достаточно чистых и гомогенных образцов.

Выбор задачи исследования автором работы обоснован вполне убедительно. Сплавы систем Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) не исследованы. На их основе возможно создание новых материалов с важными физико-химическими характеристиками, в частности, магнитными.

Во второй главе диссертационной работы приведены методики синтеза висмутидов $LnBi$, Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов систем Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), разработанных автором работы, а также методики физико-химических исследований. При отработке методики синтеза, установления фазового состава и структуры сплавов применены дифференциальный термический рентгенофазовый, микроструктурный анализ, определение плотности и твердости. Изучение физических свойств сплавов

включало измерение электрофизических и магнитных свойств сплавов в интервале температур 298-773 К. Особо хочу подчеркнуть, что автором разработана оригинальная установка для исследования температурной зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. сплавов.

Проведенные исследования по синтезу висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($x = 0.5 \div 4.5$), систем Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), позволили автору диссертационной работы выявить механизм их образования. Это дало возможность разработать два способа получения висмутидов и твердых растворов прямым взаимодействием РЗЭ и висмута, а также посредством предварительно синтезированных висмутидов LnBi и Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$).

Следует отметить, что по твердым растворам $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}; x = 0.5 \div 4.5$) получено три малых патента Республики Таджикистан.

Третья глава диссертационной работы посвящена исследованию диаграмм состояния систем Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и электрофизическим свойствам висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердым растворам $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$), образующихся в указанных системах.

Исследования диаграмм состояния систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) позволили выявить закономерность в их строении, проявляющаяся в их однотипности и образовании в них изоструктурного ряда твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}; x = 0.5 \div 4.5$). Можно согласиться с мнением Рахимова Х.А. в том, что основным фактором, определяющим образование твердых растворов в исследованных системах, является геометрический фактор – размерный и структурный.

Результаты исследования электрофизических свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) в диапазоне температур 298-773 К показали, что им свойственна металлическая проводимость. При этом установлена корреляция концентрационной зависимости электрофизических свойств (удельное

электросопротивление и термо- э.д.с.) твердых растворов с соответствующими им системами.

В четвертой главе диссертационной работы приведены результаты исследования магнитных свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}; x = 0.5\div 4.5$), в диапазоне температур 298-773 К. Установлено, что молярная магнитная восприимчивость висмутидов и твердых растворов во всем диапазоне температур следует закону Кюри-Вейсса, свойственного парамагнитным веществам. Это дало право Рахимову Х.А. считать, что магнетизм висмутидов и твердых растворов, также как и в РЗЭ, определяется взаимодействием РККИ (Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды).

В диссертационной работе проведено сопоставление магнитных свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$); ($x = 0.5\div 4.5$), полученных и исследованных в диссертационной работе, с другими твердыми растворами, например, систем $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Sb}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) и $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$), приведенными в научной литературе показывает их близкое сходство. Исходя из этого можно предположить, что висмутиды Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$); ($x = 0.5\div 4.5$), как РЗЭ, твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) и $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$), которые при низких температурах проявляют ферромагнитное упорядочение, также при температурах ниже парамагнитной температуры Кюри магнето упорядочены.

Таким образом можно считать, что в диссертационной работе Рахимова Х.А. получены новые магнитные материалы – твердые растворы $\text{Gd}_5\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5\div 4.5$).

Материал диссертации логично и последовательно изложен, хорошо иллюстрирован, выводы достаточно обоснованы. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

В автореферате диссертации изложены основные положения и выводы, показан вклад автора в проведенное исследование, степень новизны и практическая значимость результатов исследования, обсуждены полученные данные. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В диссертационной работе очень скупо освещается погрешность измерений, ограничиваясь лишь общей относительной погрешностью измерений магнитной восприимчивости, удельного электросопротивления и термо-э.д.с.

2. В диссертационной работы не указано, как определяли значение магнитного поля при изучении магнитных свойств висмутидов и твердых растворов.

3. Из диссертации не ясно, проводился ли химический анализ сплавов после завершения синтеза?

4. С какой целью синтезировали моновисмутиды?

5. Не указано, контролировали ли процесс окисления сплавов при синтезе и исследовании их физико-химических свойств.

6. Желательно было бы в диссертации оценить энергию кристаллических решеток, полученных сплавов.

7. Из диссертации непонятно почему микроструктурному анализу подвергали только литые сплавы, а не отожженные образцы.

Подводя итог анализу представленной диссертации, считаю необходимым отметить, что указанные замечания не снижают достоинств работы и ее общей положительной оценки. Автором проделана большая и очень трудоемкая работа, получен большой фактический материал.

В целом, диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития химических и технических наук.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (технические науки), согласно пунктам 1, 5, 10.

По своему содержанию, объему, актуальности, теоретической и практической значимости диссертационная работа Рахмова Хуршеда Абдуллоевича отвечает критерию пункта 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842 (обновленное от 28 августа 2017 г. №1024), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель вполне достоин присуждения ему искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (технические науки)

Официальный оппонент:

доктор технических наук, профессор
кафедры «Технология машиностроения,
металлорежущие станки и инструменты»
ТТУ им. акад. М.С. Осими



Сафаров А.М.

Адрес: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе,
проспект академиков Раджабовых, 10, ТТУ им. М. Осими
Тел.: +992-918-66-81-71;
E-mail: amsafarov@mail.ru

Подпись д.т.н., профессора Сафарова А.М. заверяю:
Начальник ОК и СР ТТУ им. М.С. Осими



Бадурдинов С.Т.

08.10.2018 г.