ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Баженовой Ирины Александровны

«Фазовые равновесия и термодинамические свойства фаз в системах, образованных Fe, Co и RE (RE = Sm, Tb, Ho», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. – Физическая химия

Диссертационная работа Баженовой Ирины Александровны посвящена изучению фазовых равновесий в системах на основе РЗЭ (Sm, Tb, Ho) и 3*d*-переходных металлов (Fe, Co), а также термодинамических свойств образующихся в них фаз. Широкое практическое применение постоянных магнитов с высокой коэрцитивной силой на основе самария и кобальта, а также родственных материалов, требует совершенствования технологии их получения и обработки, что в свою очередь, подразумевает наличие физико-химической базы, основой которой являются фазовые равновесия соответствующих систем, а также термодинамические свойства, характеризующие стабильность. Несмотря на то, что к настоящему время имеются сведения по данным системам, однако, в ряде случаев, они являются противоречивыми, в некоторых случаях просто отсутствуют. Поэтому решение поставленных задач является, несомненно, актуальным с практической точки зрения, а диаграммы состояния систем и термодинамические свойства образующихся фаз, имеют теоретическую значимость с точки зрения установления закономерностей в ряду РЗЭ. Такое сочетание теоретических и практических аспектов для исследуемых систем делает работу **актуальной и обоснованной**. Актуальность подтверждается и тем, что работы выполнялась при финансовой поддержке гранта РНФ и в рамках программы повышения конкурентоспособности Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Общая характеристика работы

Во введении обоснована актуальность проводимого исследования, охарактеризованы объекты исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по теме диссертации. Представлены наиболее перспективные материалы для различных сфер практического применения, систематизированы имеющиеся сведения о фазовых равновесиях в двух- и трёхкомпонентных изучаемых системах. Представлены кристаллохимические и термодинамические данные образующихся фаз. На основании сделанного обзора автор систематизировал имеющие информационные пробелы и противоречия, требующие прояснения.

Во второй главе изложена методология работы: описаны методы приготовления образцов для исследования, описаны методы и оборудование для аттестации полученных образцов.

В третьей главе приведены результаты исследования фазовых равновесий в бинарных системах Tb-Co, Sm-Co, Sm-Fe, Ho-Fe, а также в тройных системах Tb-Co-Fe и Sm-Co-Fe. На основе экспериментальных данных о температурах фазовых превращений, а также химическом и фазовом составе образцов автором построены проекции поверхностей ликвидуса и солидуса, диаграммы плавкости, изотермические и политермические сечения диаграмм состояния систем.

В четвертой главе представлены результаты определения стандартной энтальпии образования соединений Tb_2Co_{17}, $Ho_{1.88}Co_{17.12}$, $Er_{1.75}Co_{17.25}$, Tb_2Co_7 и $HoFe_3$ методами калориметрии сброса и растворения. Сделана попытка установления корреляции термодинамических свойств соединений от порядкового номера РЗЭ.

В заключительной части еще раз в сконцентрированном виде сформулированы основные результаты и сделанные выводы.

Основные результаты и выводы по работе соответствуют целям и задачам диссертационного исследования.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру, обладает внутренним единством, выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение фундаментального и прикладного характера.

Научная новизна работы заключается в следующем:

– построена фазовая диаграмма двухкомпонентной системы Tb-Co, подтверждено существование восьми интерметаллических соединений Tb_2Co_{17}, $TbCo_5$, Tb_2Co_7, $TbCo_3$, $TbCo_2$, Tb_4Co_3, $Tb_{12}Co_7$ и Tb_3Co; установлен тип и параметры реакций, характеризующих нонвариантные равновесия;

– для системы Tb-Fe-Co построены проекции ликвидуса и солидуса, диаграмма плавкости, изотермические сечения при 1200 и 1000°C во всем диапазоне концентраций, и ряд политермических сечения диаграммы при фиксированном содержанием тербия 20, 30 и 40 ат %;

– доказано образование непрерывных рядов твердых растворов: $Tb_2(Fe,Co)_{17}$, $Tb(Fe,Co)_3$ и $Tb(Fe,Co)_2$, а также широких областей гомогенности на основе $TbCo_5$ и Tb_2Co_7;

– определены значения стандартных энтальпий образования Ho_2Co_{17}, Er_2Co_{17}, Tb_2Co_7 и $HoFe_3$ при 298.15 K (25°C).

Теоретическая и практическая значимость. Полученные сведения о термодинамических свойствах интерметаллидов и диаграммах состояний двух- и трехкомпонентных систем являются неотъемлемой частью теоретической основы разработки новых функциональных материалов с требуемым набором функциональных свойств. Кроме того, эти данные являются базой для изучения более сложных в химическом отношении систем. С практической точки зрения совокупность полученных данных позволяет выбрать оптимальное содержание основных и легирующих компонентов, а также условия термообработки при получении соответствующих материалов на основе Fe, Co, Sm, Tb и Ho.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методов и средств оценки состава, структуры и свойств изученных

образцов, а также использованием калибровки приборов с применением рекомендованных стандартов, обработкой экспериментальных данных с использованием стандартного программного обеспечения.

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на профильных конференциях, в том числе международного уровня, опубликовано 7 работ, среди которых 4 статьи в рецензируемых журналах из международных баз данных Web of Science и Scopus.

Диссертационная работа изложена на 133 страницах (включая Приложения, куда вынесены таблицы с конкретными результатами и некоторые вспомогательные рисунки) и состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы и 3 приложений. Текст диссертации содержит 41 рисунок и 14 таблиц, 104 ссылки на литературные источники. Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и **замечания:**

1. На зависимостях параметров элементарных ячеек непрерывных рядов твердых растворов $Ln_2(Fe,Co)_{17}$, $Ln(Fe,Co)_3$ и $Ln(Fe,Co)_2$ Ln = Tb, Sm от состава (Рис. 12, 23) имеются небольшие положительные отклонения от правила Вегарда. В тексте диссертации они упоминаются, но не обсуждаются. Как можно объяснить такие отклонения?
2. Приводя уточненную диаграмму состояния системы Sm – Co (Рис. 20), следовало бы пояснить, проверял ли автор область гомогенности фазы $SmCo_5$? Если она оценивалась, то, каким образом, и согласуются ли полученные данные с имеющимися в литературе?
3. Характеризуя образцы для определения термодинамических свойств интерметаллидов Ln_2Co_{17} в подписях к рисункам 35 и 36, а также в Таблице 14, автор приводит формулы с дробными индексами ($Ho_{1.88}Co_{17.12}$) и ($Er_{1.75}Co_{17.25}$) никак не комментируя это в тексте. Остается непонятным, что это означает? Или данные интерметаллиды имели нестехиометрический состав, или приведенные формулы – это фактический результат, полученный МРСА, а отклонения индексов укладываются в погрешность?

4. Помимо построенных в системе Tb – Co – Fe политермических разрезов при фиксированном содержании Tb в 20, 30 и 40 ат %, было бы интересно представить разрезы, соответствующие образованию ограниченных твердых растворов $Tb_2(Co,Fe)_7$, $Tb(Co,Fe)_5$ и $Tb_6(Fe,Co)_{23}$, показывающих изменение областей гомогенности с температурой. Почему подобные разрезы не были сделаны для системы с Sm?
5. При значительном отличии температуры солидуса между $HoFe_2$ и Ho на диаграмме состояния системы Ho-Fe (Рис. 34) с литературными данными, а также некотором отличии состава эвтектики, почему не были исследованы составы обогащенные гольмием?
6. Хотя работа оформлена аккуратно и, в целом, изложение является логичным и понятным, имеется небольшое количество опечаток и технических недочетов, например, грамматические ошибки на стр. 28, 70, 71, 91; на Рис 30 не указана температура, к которой относится представленное изотермическое сечение диаграммы. Текст содержит некоторое количество неудачных выражений, например, «Почти однофазная Tb_2Co_{17} микроструктура…» (стр 32), «Однофазная микроструктура фазы TbCo3 (подтверждается микроструктурой на рисунке 9*б*» (стр 33), и т. д. Для перитектоидной реакции, приведенной на стр. 34 «$TbCo_2 + Tb_{12}Co_7 \rightleftarrows Tb_4Co_3$», следовало бы добавить стехиометрические коэффициенты.

Сделанные замечания не затрагивают существа основных результатов и выводов, и не снижают научной и практической ценности диссертации и общей высокой оценки работы, в которой получен обширный экспериментальный материал, проведена его систематизация, построены важные в прикладном отношении диаграммы состояния ряда систем и оценены термодинамические свойства соединений.

Таким образом, несмотря на указанные замечания диссертация Баженовой Ирины Александровны «Фазовые равновесия и термодинамические свойства фаз в системах, образованных Fe, Co и RE (RE = Sm, Tb, Ho)» по научной новизне, объему и качеству проведенных исследований, теоретической и практической

значимости полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а автор диссертационной работы Баженова Ирина Александровна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Главный научный сотрудник отдела химического материаловедения, профессор кафедры физической и неорганической химии, доктор химических наук, профессор	Черепанов Владимир Александрович

03.12.2025 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
тел.: 8-(343)-389-94-94,
e-mail: v.a.cherepanov@urfu.ru
620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

Подпись Черепанова В.А. заверяю:

Главный специалист
Ученого совета УрФУ
Кудряшова Н.Н.

Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Баженовой Ирины Александровны «Фазовые равновесия и термодинамические свойства фаз в системах, образованных Fe, Co и RE (RE = Sm, Tb, Ho»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.4. - Физическая химия (Химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Черепанов Владимир Александрович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.04 – Физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Занимаемая должность	Главный научный сотрудник отдела химического материаловедения, профессор кафедры физической и неорганической химии
Ученое звание	Профессор
Почтовый индекс, адрес	620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира д.19
Телефон	+7 343-389-94-94
Адрес электронной почты	v.a.cherepanov@urfu.ru

Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)

1. Aksenova T.V., Volkova N.E., Gavrilova L.Y., Cherepanov V.A.//Phase equilibria, crystal structure and oxygen nonstoichiometry of complex oxides in the ½ Eu2O3 – SrO – ½ Fe2O3 system// Journal of Alloys and Compounds.2025, 1036, art. no. 182000. DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.182000
2. Aksenova T.V., Solomakhina E.E., Urusova A.S., Cherepanov V.A.//Phase Equilibria, Crystal Structures, and Oxygen Nonstoichiometry of Complex Oxides Formed in the GdCoO3–SrCoO3–δ–SrFeO3–δ–GdFeO3 System//Russian Journal of Inorganic Chemistry.2024, 69 (7), pp. 1074 – 1083. DOI: 10.1134/S0036023624601090
3. Bryuzgina A.V., Urusova A.S., Cherepanov V.A.//Actual chemical composition of 123-phase and revised phase diagram for the Y2O3 – BaO – Fe2O3 system//Journal of Solid State Chemistry.2023, 322, art. no. 123992 DOI: 10.1016/j.jssc.2023.123992
4. Bryuzgina A.V., Urusova A.S., Cherepanov V.A. //Subsolidus phase diagram for the Y2O3–Fe2O3–CoOx system and stability boundary of YFe1-xCoxO3//Journal of Solid State Chemistry.2022, 309, art. no. 123009. DOI: 10.1016/j.jssc.2022.123009
5. Aksenova T.V., Volkova N.E., Maignan A., Cherepanov V.A.//Phase equilibria in the Nd2O3–BaO–Fe2O3 system: Crystal structure, oxygen content, and properties of intermediate oxides//Journal of the American Ceramic Society.2022, 105 (5), 3601 - 3612. DOI: 10.1111/jace.18327
6. Volkova N.E., Tolstov K.S., Gavrilova L.Y., Raveau B., Maignan A., Cherepanov V.A. //Phase equilibria and stability of intermediate phases in the Sm2O3–BaO–Fe2O3 system// Journal of the American Ceramic Society.2021,104 (5),2410 - 2417. DOI: 10.1111/jace.17602
7. Bryuzgina A.V., Urusova A.S., Ivanov I.L., Cherepanov V.A.//Phase equilibria in the YFeO3 – YCoO3 system in air// Chimica Techno Acta.2021 8 (1), art. no. 20218108. DOI: 10.15826/CHIMTECH.2021.8.1.08

8. Khvostova L.V., Volkova N.E., Gavrilova L.Y., Maignan A., Cherepanov V.A.//Phase equilibria and oxygen content of intermediate phases in the Sm2O3–SrO–Fe2O3 system//Journal of the European Ceramic Society.2021, 41 (7), 4199 – 4205 DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.041
9. Maklakova A.V., Vlasova M.A., Volkova N.E., Gavrilova L.Y., Cherepanov V.A.//Oxygen content in oxides and subsolidus phase diagram of the Gd2O3–SrO–CoO system/ of Alloys and Compounds.2021, 883, art. no. 160794. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160794
10. Aksenova T.V., Mysik D.K., Cherepanov V.A.//Crystal Structure and Properties of Gd1-xSrxCo1-yFeyO3-δ Oxides as Promising Materials for Catalytic and SOFC Application//Catalysts.2022, 12 (11), art. no. 1344. DOI: 10.3390/catal12111344
11. Gilev A.R., Sukhanov K.S., Kiselev E.A., Sobol M.E., Cherepanov V.A.//Increasing thermodynamic stability and electrochemical performance of IT-SOFC cathodes based on Ln2MO4 (Ln = La, Pr; M = Ni, Cu)//Ceramics International. 2024,50 (20), 40453 - 40463. DOI:10.1016/j.ceramint.2024.04.176

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник отдела химического материаловедения, профессор кафедры физической и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Профессор д.х.н. Черепанов В.А.

03.12.2025

Подпись профессора Черепанова В.А.
заверяю
начальник отдела аттестации НПК
МБА – М.Н. Стрехнина