

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Таджикского  
государственного педагогического  
университета им. С. Айни

 профессор Гаффори Н.У.

« 29 » 03 2019г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Бадаловой Мамлакат Абдулхайровны на тему: «Получение, физико-химические свойства интерметаллидов систем  $\text{Ln} - \text{Sb}$ ,  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $\text{Ln} - \text{La}$ ,  $\text{Nd}$  и  $\text{Sm}$ ) и моделирование закономерности их изменения», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение (в электротехнике).

Диссертационная работа Бадаловой Мамлакат Абдулхайровны посвящена значимой проблеме материаловедения - получению и исследованию физико-химических, термических и термодинамических свойств двойных (лантаноиды ( $\text{Ln}$ ) – сурьма ( $\text{Sb}$ )) и тройных ( $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и его твердых растворов систем  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  (где лантаноиды  $\text{Ln} - \text{La}$ ,  $\text{Nd}$  и  $\text{Sm}$ )) и моделированию их термических характеристик. Содержание диссертации вполне соответствует паспорту специальности 05.02.01 – материаловедение (в электротехнике) по следующим пунктам:

1. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и строения материалов на разных уровнях (макро, мезо, микро, нано, атомном, электронном) с комплексом физико-механических эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий. Закономерности физико-химических и физико-механических процессов, происходящих на границах раздела в гетерогенных структурах.
2. Разработка научных основ выбора материалов с заданными свойствами в зависимости от конкретных условий изготовления и эксплуатации изделий и конструкций.

3. Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования структуры материалов с заданным комплексом свойств.
4. Конструирование и создание новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой.
5. Влияние режимов технологических воздействий при производстве материалов на их структуру. Оптимизация технологии получения материалов заданной структуры и свойств.
6. Установление закономерностей и критериев оценки разрушения материалов от действия механических нагрузок и внешней среды.
7. Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств материалов на образцах и изделиях.
8. Теоретические и прикладные проблемы стандартизации новых материалов и технологических процессов их производства, обработки и переработки. Системы управления качеством, сертификация и аккредитация материалов и технологических процессов.
9. Разработка и компьютерная реализация математических моделей физико-химических, гидродинамических, тепловых, хемореологических и деформационных превращений при производстве, обработке, переработке и эксплуатации различных материалов. Компьютерное проектирование композиционных материалов. Компьютерный анализ и оптимизация процессов получения и эксплуатации материалов.

Полученные в диссертационной работе результаты дают основание присудить соискателю ученую степень кандидата технических наук по заявленной специальности.

**Актуальность темы диссертации.** Металлические сплавы на основе лантанов находят все более широкое применение в современных отраслях промышленности - атомная энергетика, металлургия, лазеры, магнитные

материалы, электроника, в качестве катализаторов, керамики и стекла, люминофоры и другие.

Актуальность данной диссертационной работы заключается в разработке оптимальных способов получения новых термоэлектрических материалов фаз Цинтля  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и его твердых растворов систем  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  (где лантаниды Ln - La, Nd и Sm), и исследованию физико-химических свойств, также моделированию закономерности их изменения.

**Личный вклад автора работы** заключается в анализе литературы по теме диссертации, в поиске и нахождении способов решения поставленных задач, в грамотном проведении экспериментов с применением современных прецизионных методов, обработке полученных результатов, в их интерпретации, обобщение и публикации материалов работы. Автором составлены формулировки, перечень основных положений и выводов диссертации.

#### **Оценка содержания диссертации, её завершенность**

Диссертационная работа Бадаловой М.А. состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы из 152 библиографических наименований и приложения, включающего акта по внедрению результатов работы. Работа включает 133 страниц машинописного текста, иллюстрирована 76 рисунками и содержит 23 таблиц.

*Во введении* обоснована актуальность темы исследования, степень её разработанности, сформулированы цели и задачи работы. Раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; выносимые на защиту основные положения; проведена оценка степени достоверности, приведены результаты апробации и публикации материалов.

*В первой главе* проведен анализ литературных сведений по фазовым диаграммам состояний систем Ln-Sb, где Ln-La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Yb. Указано число и состав, образующихся в системах ИМ. Приведены сведения об электронном строении атомов и их влияние на общие свойства ИМ систем Ln-Sb о термо- и кристаллохимические характеристики ИМ. Указаны особенности

строения и состава фаз Цинтля в двойных и тройных металлических системах. Рассмотрены особенности термоэлектрического явления и материалов. Сделано заключение по обзору и представлены задачи настоящей диссертационной работы.

Во второй главе приведены сведения о применённых в работе экспериментальных и расчётных методах. Монокристаллы  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и сплавы систем  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  (где Ln - La, Nd и Sm) получены флукс-методом, используя металлическое олово как высокотемпературный растворитель. Приведены сведения о методе термического анализа, термогравиметрии, калориметрии растворения и дилатометрии – для измерения термического расширения образцов. Описаны методы PCA (ДРОН-VM) и микронзондового анализатора (JXA -8100, JEOL, Japan) и основы полуэмпирических и расчётных методов определения характеристик лантанидов и металлических систем.

В третьей главе диссертации приведены результаты синтеза и выращивание монокристаллов  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и сплавы систем  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  (где Ln - La, Nd и Sm), определение их состава и структуры с помощью описанных экспериментальных методов.

В четвертой главе приведены результаты исследования физико-химических свойств твердых растворов типа  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$  (где Ln - La, Nd и Sm) – термическое расширение, кинетики процесса окисления. Приведены экспериментальные значения энтальпии растворения полученных сплавов.

В пятой главе результаты системного анализа термических характеристик лантаноидов и интерметаллидов систем лантаноиды – сурьма. Полуэмпирическим методом определены и уточнены указанные характеристики веществ. Установлено, что закономерность изменения этих характеристик веществ, в пределах всего ряда лантаноидов, имеет сложный характер, с проявлением «тетрадь-эффект»-а. По разработанной методике составлены математические модели установленных закономерностей.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложения. Содержание диссертации в полной мере отражает поставленную цель и задачи, носит логически завершённый характер.

### **Научная новизна и практическая значимость работы**

*Новизна работы* заключается в разработке методов и получение 20 новых термоэлектрических из Цинтля типа  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$  ( где Ln - La, Nd и Sm), которые кристаллизуются в тетрагональной структуре, определены параметры решетки. Определены важные термические свойства твердых растворов - особенности процесса и температуры плавления, коэффициент термического расширения и температура Дебая.

Определены скорости окисления и кажущейся энергии активации  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ , твердых растворов  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ , где Ln-La, Nd и Sm, их теплоты растворения.

Уточнены температуры плавления лантанидов и твердых растворов систем Ln-Sb, и установлены закономерности их изменения в зависимости от природы лантанидов и от состава ИМ. Проведена математическая обработка данных методом регрессионного анализ по программе Microsoft Excel.

Термоэлектрические материалы нового поколения способны к генерации электрического тока из паразитического тепла, прямого преобразования теплового излучения солнца в электроэнергию, криогенным бескомпрессорным охлаждением.

Сведения о физико-химических свойствах сплавов являются справочным материалом, пополнят банк термодинамических величин новыми данными по фазам Цинтля и могут быть использованы в учебном процессе для студентов химико-технологических, металлургических, энергетических и машиностроительных специальностей.

Математические модели закономерности изменения термодинамических характеристик сплавов создают основу по разработке системы получения материалов с заданными, «запрограммированными» свойствами.

## Степень обоснованности и достоверности результатов исследования

Обоснованность результатов исследований основана на применение широкого набора экспериментальных методов – флукс-метод, высокотемпературный термический анализ, атомная эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, термогравиметрии, калориметрии растворения, дилатометр, рентгеноструктурный анализ, микронзондовый анализ. Широко и грамотно использованы известные расчётные методы.

Полученные с помощью широкого набора экспериментальных методов результаты и материалы диссертационной работы широко обсуждены и опубликованы в рецензируемых журналах, что свидетельствуют об их достоверности.

Вместе с тем, при чтении и анализа материалов диссертации и автореферата возникли следующие замечания:

1. Следовало дать разъяснение в выборе объектов исследований?
2. В литературном обзоре можно было привести диаграммы состояния систем сурьма – лантаноиды всего ряда лантаноидов.
3. Почему при содержании легирующей добавки в области  $x \approx (0,3 - 0,5)$  наблюдается резкое изменение параметров кристаллической решетки полученных поликомпонентных сплавов? (рисунки 3.17 и 3.23 (диссертация) и рисунок 2-автореферат)
4. Почему при математической обработке полученных результатов и установленных закономерностей температуры плавления лантаноидов и интерметаллидов систем лантаноиды – сурьма не учитываются свойств европия и иттербия.
5. Какова цель математического моделирования установленных закономерностей свойств исследованных объектов – всего ряда лантаноидов, бинарных систем сурьма – лантаноиды?

Отмеченные замечания и недостатки не снижают общую положительную оценку диссертационной работы.

**Публикации автора.** Установленные диссертантом научные положения являются новыми, основные результаты диссертации опубликованы в 19 научных работах, в том числе 6 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и в материалах 13 международных и республиканских конференциях.

**Соответствие автореферата содержанию диссертации.** В автореферате диссертации приведены основные положения диссертации, показаны вклад автора, степень новизны, теоретическая и практическая значимость результатов работы, также обоснованные выводы. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

**Соответствие научной квалификации соискателя учёной степени, на которую она претендует**

По уровню выполненных экспериментов, по разработке способов получения, определению физико-химических свойств, состава и строения термоэлектрических материалов в поликомпонентных металлических системах, с применением ряда прецизионных методов, моделированию закономерности изменения термических характеристик сплавов, обсуждению и обобщению полученных результатов научная квалификация соискателя Бадаловой М. А. соответствует искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – – материаловедение (в электротехнике).

### **Заключение**

Диссертационная работа Бадаловой Мамлакат Абдулхайровны на тему: «Получение, физико-химические свойства интерметаллидов систем Ln - Sb,  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  (Ln – La, Nd и Sm) и моделирование закономерности их изменения» отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26.11.2016г. №505, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Работа имеет внутреннее единство и вносит существенный вклад в развитии материаловедение (в электротехнике), в частности для получения новых термоэлектрических материалов фаз Цинтля, а её автор, Бадалова

