


 «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
 (НИТУ «МИСиС»)

 Ленинский проспект, 4, Москва, 119049
 Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05
<http://www.misis.ru>

 E-mail: kancela@misis.ru
 ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749
 ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

№

На № _____

«УТВЕРЖДАЮ»

 Проректор по науке и инновациям,
 доктор технических наук, профессор

М. Р. Филонов

2020 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Мурадяна Гарника Нориковича
 «ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ
 В ГИДРИДНОМ ЦИКЛЕ И СИНТЕЗ ИХ ГИДРИДОВ МЕТОДОМ СВС»,
 представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук
 по специальности 02.00.04 «Физическая химия»

Актуальность темы выполненной диссертации

В современном материаловедении разработка нового класса конструкционных материалов на основе переходных металлов IV-V и алюминия является актуальной задачей. Интерес к алюминидам обусловлен их уникальными физико-химическими характеристиками: высокой механической прочностью, твердостью и износостойкостью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью, радиационной стойкостью, небольшим удельным весом, сверхпроводимостью и др. Алюминиды Me^{IV-V} групп являются перспективными конструкционными материалами и применяются в авиакосмическом и наземном двигателестроении, в высокотехнологичных отраслях атомной и водородной энергетики, в ведущих отраслях машиностроения, химической и пищевой промышленности, электронике, медицине как биосовместимые материалы (восстановительной хирургии) и др.

Методы получения алюминидов переходных металлов являются объектом исследования многочисленных ученых и инженеров ряда развитых стран и свидетельствуют о высоком интересе к ним. В настоящее время остро стоит проблема разработки новых методов синтеза легких жаропрочных сплавов, какими являются алюминиды. В этой связи направленность работы Г.Н.Мурадяна представляется вполне актуальной.

В постановке задач автором делается акцент на уникальные возможности синтеза

широкого класса алюминидов переходных металлов при сочетании процессов горения металлов в водороде (СВС процессов) и последующих циклов термоактивированной обработки. Выбор объектов и действующих методик характеризуют работу как обширное и оригинальное экспериментальное исследование, выполненное на высоком профессиональном уровне современной науки.

Структура и содержание диссертации

Диссертационная работа Мурадяна Г.Н. состоит из введения, литературного обзора, методики экспериментов, изложения результатов, обсуждения результатов, основных выводов и списка цитируемой литературы. Диссертационная работа изложена на 118 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц, 44 рисунка, 166 наименования библиографических ссылок и списка публикаций по теме диссертации.

Во введении приводится аргументированное обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна работы, теоретическая и практическая значимость результатов, описаны методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены данные по апробации результатов работы и представлена структура диссертации.

В первой главе приводится детальный обзор литературы о состоянии исследований в области материаловедения гидридов переходных металлов, алюминидов на основе металлов IV группы, представлен обзор о методе СВС, в частности процессов горения металлов в водороде и синтезе гидридов переходных металлов в режиме горения. Описаны научные основы разработанных в Лаборатории высокотемпературного синтеза ИХФ НАН РА новых методов синтеза гидридов в режиме горения, синтеза сплавов и интерметаллидов тугоплавких металлов с использованием в качестве исходных реагентов – гидридов переходных металлов. Последний был назван методом гидридного цикла (ГЦ). Развитие практических возможностей метода ГЦ позволило перейти к исследованиям еще одного важного класса материалов, имеющего широкое применение в современной технике. Было показано, что методом ГЦ можно успешно синтезировать алюминиды переходных металлов. Обоснована актуальность тематики, связанная с разработкой нового метода синтеза алюминидов переходных металлов. По результатам проведенного анализа литературы сформулированы задачи исследования диссертационной работы.

Во второй главе описаны материалы и методы исследования синтезированных алюминидов, описана кварцевая установка, в которой проводился ГЦ. Для проведения настоящих исследований автором предварительно были синтезированы гидриды TiH_2 , ZrH_2 и $NbH_{1,23}$.

Для аттестации синтезированных материалов и установления механизма

формирования алюминидов в ГЦ диссертантом использовались следующие методы: рентгеноструктурный фазовый анализ продуктов горения, химический анализ бинарных и сложных гидридов, дифференциально-термический анализ, микрорентгеноспектральный анализ, гидростатическое взвешивание для измерения плотности и др.

В третьей главе представлены результаты систематических исследований процесса формирования алюминидов в ГЦ в системах: TiH_2-Al , ZrH_2-Al , $NbH_{1,23}-Al$. Автор показал, возможности метода ГЦ при синтезе алюминидов в системах $Ti-Al$, $Zr-Al$ и $Nb-Al$. Им были синтезированы следующие фазы, известные их фазовых диаграмм состояния данных систем: α_2-Ti_3Al , $\gamma-TiAl$, $TiAl_3$, твердые растворы Al в Zr , $ZrAl_2$, $ZrAl_3$, $NbAl_3$, Nb_2Al , Nb_3Al , др. Установлены закономерности протекания ГЦ в указанных системах, выявлены их отличительные черты. Результаты исследований позволили автору предложить механизм формирования алюминидов при нагреве систем MeH_2-Al , когда происходит диссоциация гидридов металлов IV–V и начинается экзотермическое взаимодействие активированных металлов с алюминием. При этом плавления алюминия не наблюдалось, и формирование алюминидов в ГЦ протекает по твердофазному механизму реакционной диффузии. Если учесть, что температуры плавления титана, циркония и др. составляют порядка 1680–2400°C, а температура плавления алюминия 660°C, то становится очевидной практическая ценность процесса ГЦ, протекающего при сравнительно низких температурах. Закалка промежуточных продуктов и ДТА с последующим РФА и химическим анализом позволили автору подтвердить предложенный механизм и стадийность образования алюминидов.

В четвертой главе приведены результаты исследования процессов синтеза более сложных алюминидов Ti , Zr и Nb . Были исследованы основные закономерности формирования сложных алюминидов в двух системах: $TiH_2-Al-NbH_2$ и TiH_2-ZrH_2-Al . Синтезированы тройные однофазные и двухфазные алюминиды: $Ti_{0,05}Zr_{0,2}Al_{0,75}$; $Ti_{0,1}Zr_{0,15}Al_{0,75}$; $Ti_{0,125}Zr_{0,125}Al_{0,75}$, $Ti_{0,125}Al_{0,75}Nb_{0,125}$; $Ti_{0,25}Al_{0,75}$; $Zr_{0,25}Al_{0,75}$ и др. Проведен анализ фазового состава продуктов синтеза в системе $Ti-Al-Nb$ и построен концентрационный треугольник, подобно фазовым диаграммам состояния. Внутри треугольника $TiH_2-Al-NbH_2$ выделены области тройных алюминидных фаз. Такой же анализ проведен и для системы $Ti-Al-Zr$, где на концентрационном треугольнике TiH_2-ZrH_2-Al показаны тройные алюминиды для 26 составов, содержащих $B_2 + D_{0,19}$, $\gamma-TiAl$ и др. фазы.

Как указывает автор, считать изотермическим разрезом тройной диаграммы состояния, построенные концентрационные треугольники нельзя, но можно назвать это

«псевдодиаграммами состояния» исследуемых системы, поскольку на концентрационных треугольниках показана связь состава исходной шихты с фазовым составом конечного продукта ГЦ при данных условиях процесса.

Представленный в конце диссертации раздел «Обсуждение результатов» с таблицами номер 13 (а, б, в, г), в которых приведены все полученные результаты исследований позволили автору обобщить выполненную работу.

Таким образом, в работе Мурадяна Г.Н. показано, что в ГЦ происходит разложение гидридов титана, циркония и ниобия с образованием активированных металлов, которые мгновенно взаимодействуют с алюминием так, что алюминий не успевает расплавиться. Фактически во всех исследованных системах формирование бинарных и многокомпонентных алюминидов в ГЦ начинается при $T=650-670^{\circ}\text{C}$, независимо от содержания алюминия. Дальнейшее повышение температуры до 1000°C обуславливает процесс структурирования алюминидов по механизму реакционной диффузии.

Достоверность результатов

Достоверность результатов и обоснованность сделанных выводов подтверждается корректностью постановки решаемых задач, большим объемом экспериментальных данных, полученных с помощью современных методов исследований, и тщательной обработкой результатов. Результаты работы представлены публикациями в 6 реферируемых журналах и 7 тезисах докладов на конференциях.

Научная новизна диссертационной работы

Проведены систематические исследования формирования в гидридном цикле алюминидов металлов IV-V групп в системах $\text{TiH}_2\text{-Al}$, $\text{ZrH}_2\text{-Al}$, $\text{NbH}_{1.23}\text{-Al}$, $\text{TiH}_2\text{-NbH}_{1.23}\text{-Al}$, $\text{TiH}_2\text{-ZrH}_2\text{-Al}$.

Предложен механизм образования алюминидов металлов IV-V групп в гидридном цикле. Показано, что формирование алюминидов происходит по механизму твердофазной реакционной диффузии. Установлены основные закономерности влияния химических особенностей гидридов, соотношения исходных реагентов, фазовых превращений на стадийность формирования алюминидов переходных металлов.

Синтезировано более 30 различных соединений алюминидов и их твердых растворов. В их числе однофазные и двухфазные алюминиды $\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.75}$; $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{Al}_{0.75}$; $\text{Ti}_{0.125}\text{Zr}_{0.125}\text{Al}_{0.75}$, $\text{Ti}_{0.125}\text{Al}_{0.75}\text{Nb}_{0.125}$; $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$; $\text{Zr}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$.

Проведен анализ фазового состава продуктов синтеза в системах Ti-Al-Zr , Ti-Al-Nb и построены концентрационные треугольники $\text{TiH}_2\text{-Al-NbH}_2$, $\text{TiH}_2\text{-ZrH}_2\text{-Al}$, внутри

которых выделены области существования тройных алюминидных фаз.

Практическая значимость работы

Результаты исследования формирования алюминидов в ГЦ могут быть использованы для разработки технологий синтеза алюминидов переходных металлов, поскольку по сравнению с традиционными методами синтеза алюминидов металлов IV и V групп в ГЦ имеет существенные преимущества: относительно низкие температуры (~1000 °С) и сокращенный временной цикл (до 30–60 мин); формирование алюминидов происходит в одну технологическую стадию, минуя стадию плавления реагентов; процесс экологически чистый и энергосберегающий, экономически рентабельный.

В работе установлены оптимальные технологические режимы получения наиболее востребованных в промышленности алюминидов металлов IV-V групп.

Установлены режимы синтеза алюминидов в системах Ti-Nb-Al, Nb-Al, перспективных для применения в качестве биосовместимых имплантатов.

Получены бинарные и многокомпонентные алюминиды с высокой способностью к сорбции водорода и улучшенной кинетикой поглощения и диссоциации водорода, что делает их перспективными для создания автономных источников энергии многократного действия.

Диссертация Мурадяна Г.Н. по содержанию и представленным результатам соответствует паспорту специальности 02.00.04 «Физическая химия».

Замечания по диссертационной работе Мурадяна Г.Н.

1. Не показано влияние гранулометрического состава и морфологии порошков гидридов на кинетику и механизм формирования алюминидов, хотя в поставленных задачах об этом упоминается.

2. Не удачно сформулированы пункты 2 и 3 новизны, в которых нужно было лаконично описать механизм образования в ГЦ алюминидов и выделить сущность влияния параметров процесса и химических особенностей гидридов на процесс формирования алюминидов.

3. Автором получена интересная орторомбическая O-фаза, которая сохраняет устойчивость к окислению при 650-700 °С в течение 4000 часов и является перспективной для высокотемпературного применения. Следовало бы показать возможность ее синтеза в чистом виде.

Однако указанные замечания не снижают ценности и значимости работы. Диссертационная работа Мурадяна Г.Н. является законченным исследованием, выполнена на высоком научном уровне, хорошо оформлена, выводы по работе аргументированы, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

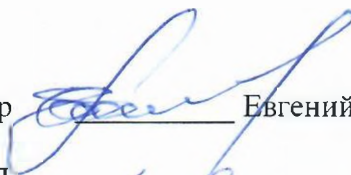
Заключение

Диссертационная работа Мурадяна Гарника Нориковича на тему: «Формирование алюминидов титана, циркония и ниобия в гидридном цикле и синтез их гидридов методом СВС» является научно-квалификационной работой, содержит новые научные знания, выполнена на высоком научном уровне с использованием инновационных методов синтеза алюминидов, современных методов исследования структуры и свойств. Автором выполнен большой объём работ, включая глубокий анализ литературы по теме диссертации, экспериментальные результаты по синтезу алюминидов. По результатам диссертации опубликовано 6 научных работ в рецензируемых журналах и трудах конференций, из которых 3 статьи опубликованы в журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus и 3 статьи опубликованы в «Химическом журнале Армении».

По объёму и значимости диссертационная работа является законченным научным исследованием и удовлетворяет требования п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор – Мурадян Гарник Норикович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

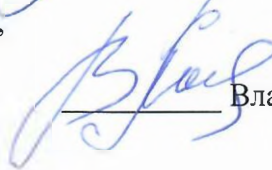
Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя, обсуждения работы Мурадян Г.Н. на объединённом семинаре кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) и Научно-учебного центра СВС МИСиС-ИСМАН (НУЦ СВС) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Заведующий кафедрой ПМиФП,
директор НУЦ СВС,
доктор технических наук, профессор



Евгений Александрович Левашов

Ученый секретарь кафедры ПМиФП,
доцент кафедры ПМиФП,
кандидат технических наук



Владимир Юрьевич Лопатин

Ученый секретарь НУЦ СВС,
ведущий научный сотрудник НУЦ СВС,
доцент кафедры ПМиФП,
кандидат технических наук



Виктория Владимировна Курбаткина

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4
Тел.: 7 (495) 638-45-00, Факс: 7 (499) 236-52-98, E-mail: levashov@shs.misis.ru