

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Мурадяна Г.Н.
"Формирование алюминидов титана, циркония и ниобия в гидридном
цикле синтеза их гидридов методом СВС"
представленную на соискание учёной степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.04 – "Физическая химия"

В настоящее время остро стоит проблема получения материалов, обладающих такими свойствами, как низкая плотность, высокая механическая прочность, жаростойкость и другие. Такими свойствами обладают алюминиды переходных металлов. Они отличаются высокими температурами плавления. Они используются во многих отраслях машиностроения, химической и пищевой промышленности, электронике и т.д. Алюминиды Me^{IV-V} значительно дешевле используемых на практике никелевых сплавов. Важной их особенностью является способность поглощать водород в больших количествах, что позволяет использовать эти материалы в качестве накопителей водорода.

В настоящее время отсутствуют промышленно надёжные технологии получения алюминидов заданного состава. Традиционные методы получения алюминидов Me^{IV-V} (индукционная и дуговая плавка, порошковая металлургия, механохимия и др.) многостадийны и трудоёмки.

Вышесказанное позволяет с уверенностью утверждать, что разработка новых эффективных методов получения алюминидов металлов с заданными физико-техническими свойствами является актуальной задачей в современном материаловедении.

Целью работы являлось исследование процесса формирования бинарных и тройных алюминидов тугоплавких металлов IV-V групп в "гидридном цикле" из смеси соответствующих гидридов и алюминия, а также исследование процесса горения полученных алюминидов в водороде и синтез их гидридов в режиме СВС.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- установление основных закономерностей формирования алюминидов в зависимости от соотношения компонентов реакционной смеси, усилия прессования, температуры, выдержки и скорости нагрева исходной шихты;
- определение зависимости фазового состава и параметров кристаллической решетки полученных алюминидов от условий процесса ГЦ;
- изучение абсорбционных характеристик алюминидов к водороду и термостойкости полученных гидридов алюминидов;
- проведение анализа особенностей формирования алюминидных фаз в системах $TiH_2-Al, ZrH_2-Al, TiH_2-Al-ZrH_2, TiH_2-Al-NbH_{1.23}$;
- построение концентрационных треугольников указанных систем;
- установление оптимальных параметров синтеза алюминидов металлов IV-V групп для разработки перспективных технологических процессов.

В основу работы положен новый, разработанный в Лаборатории высокотемпературного синтеза ИХФ им. А.Б. Налбандяна НАН РА принцип, заключающийся в том, что при нагреве компактированной смеси двух и более гидридов

при температурах несколько выше температуры их диссоциации, происходит формирование прочных, беспористых сплавов.

Полученные результаты могут стать основой для разработки новых, высокоэффективных процессов получения бинарных и многокомпонентных алюминидов переходных металлов и их гидридов.

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, обсуждения результатов, выводов и списка литературы.

Диссертация изложена на 118 стр., включая 44 рисунка, 13 таблиц, список литературы (166 наименований).

Апробация – по материалам работы сделано 5 докладов на различных форумах, в том числе международных.

Публикации – 6 статей в рецензируемых журналах.

Первая глава посвящена анализу описанного в научных источниках материала и обоснованию выбранного направления исследований. Рассмотрены методы получения, а также свойства гидридов и алюминидов переходных металлов IV-V групп. В результате анализа имеющихся литературных данных автор приходит к выводу, что возможности традиционных технологий в основном исчерпаны. Поэтому поиск более эффективных методов синтеза алюминидов заданного состава и структуры является актуальной в современном материаловедении. Отсюда следует и постановка задачи, которая, условно, подразделяется на два направления – фундаментальные исследования и прикладные.

Вторая глава содержит описание экспериментальной установки и применённых методик. Основой экспериментальной установки СВС-синтеза являлась бомба постоянного давления. Для проведения экспериментов по получению сплавов методом ГЦ была спроектирована и изготовлена специальная установка, состоящая из кварцевого реактора, печи, приборов контроля давления и температуры в реакторе.

В работе использовались металлы заводской поставки, а также синтезированные гидриды, характеристики которых приведены в виде таблиц и микрофотографий поверхности образцов.

В качестве методов анализа применялись рентгеноструктурный, рентгеноспектральный, дифференциально-термический, химический.

В третьей главе приводятся, анализируются и обсуждаются данные, полученные автором при исследовании процессов синтеза алюминидов и их гидридов в системах Ti-Al и Zr-Al.

Установлено влияние содержания гидридов титана и циркония в смесях с алюминием, давления прессования шихты, а также режимов гидридного цикла на характеристики полученных алюминидов титана и циркония. Установлено, что введение алюминия в систему Ti-H₂ заметно снижает количество абсорбированного водорода. При этом температуры диссоциации алюминидов содержащих гидридов существенно ниже, чем у TiH₂.

Сделан вывод о том, что в ГЦ формирование алюминидов в системе TiH_2-Al и ZrH_2-Al протекает по твердофазному реакционно-диффузионному механизму, минуя стадию плавления алюминия.

В четвертой главе приводятся, анализируются и обсуждаются данные, полученные автором при исследовании процессов синтеза трёхкомпонентных алюминидов и их гидридов в системах $Ti-Nb-Al$ и $Ti-Zr-Al$. Процесс формирования алюминидов на основе титана и циркония в ГЦ изучался для трех составов, содержащих 25, 50 и 75 Alat%.

Экспериментально установлено, что для процесса образования тройных алюминидов на основе титана и ниобия, а также титана и циркония, в режиме ГЦ, наиболее важное значение имеют соотношение исходных компонентов шихты, температура и скорость нагрева исходной шихты.

Очень важно отметить, что синтез тройных алюминидов в режиме ГЦ происходит при довольно низких температурах. В частности, для синтеза $Ti_{0.125}Al_{0.75}Nb_{0.125}$, $Ti_{0.25}Al_{0.75}$, $Zr_{0.25}Al_{0.75}$, $Ti_{0.2}Zr_{0.05}Al_{0.75}$, $Ti_{0.2}Zr_{0.05}Al_{0.75}$, $Ti_{0.05}Zr_{0.2}Al_{0.75}$ достаточно температур 650-670°C.

Отдельный раздел посвящён обсуждению результатов исследования. Здесь, исходя из результатов, проведенных исследований, автор предлагает следующий механизм образования алюминидов на основе титана и циркония. В ГЦ при нагреве шихты $xTiH_2 + yZrH_2 + zAl \rightarrow Ti_xAl_zZr_y$ исходные гидриды разлагаются, разрушаются связи Me-H, что приводит к активации титана и циркония и их экзотермическому взаимодействию с алюминием, без плавления последнего.

Исходя из того, что на синтезированных образцах не наблюдалось следов плавления, сделан вывод о том, что формирование всех исследованных в настоящей работе алюминидных фаз на основе титана и циркония протекает по твердофазному реакционно диффузионному механизму.

Следует отметить наличие большого количества фактического материала, представленного полученными автором кривыми ДТА, микрофотографиями, дифрактограммами, термограммами, диаграммами состояния, таблицами с характеристиками продуктов реакции. Это позволяет составить более чёткое представление о проделанной работе. Полученные автором диаграммы состояния различных алюминидов, а также концентрационные треугольники могут быть использованы другими исследователями при работе с данными системами.

По работе имеется ряд замечаний:

1. В таблице 4 приведены некоторые характеристики исходных материалов. Непонятно, откуда они взяты – собственные измерения или данные производителя. Отсутствуют данные по составу электролизного водорода.
2. В §1.2 излишне подробно излагаются хорошо известные вопросы теории и практики метода СВС.
3. Непонятно, зачем приведены фотографии недробленого образца TiH_2 (Рис. 4) и пористых газопоглотителей (Рис. 8).
4. На рис. 5 явно видно различие термограмм процессов горения циркония, титана и $ZrCo$ в атмосфере водорода. Никаких объяснений или комментариев этому факту нет.
5. В таблицах 1-3 приводятся характеристики различных продуктов, получаемых методом СВС. Эти данные никак не обсуждаются и, в дальнейшем не используются.
6. На странице 56 неверно указана ссылка на рис. 19.
7. В таблицах 6-8 приводятся полученные автором и известные из литературы характеристики алюминидов и гидридов. Однако отсутствует сравнительный анализ данных.
8. Обычно тройные диаграммы состояния строятся на основании фазового анализа после быстрой закалки исследуемых образцов. Считается, что при закалке сохраняются фазы, которые существовали при высокой температуре. Автор получал образцы для анализа при сравнительном медленном охлаждении, которое длилось примерно пол-часа. Насколько точно такие "псевдофазовые диаграммы" состояния отражают реальную картину – неизвестно.
9. На стр. 99 сказано: "при $T=600-1000^\circ C$ исходные гидриды разлагаются, ... что приводит к сильной активации титана и циркония и ... взаимодействию их с алюминием, минуя плавление алюминия". Этот момент следовало бы пояснить, так как температура плавления алюминия – ниже $660^\circ C$.
10. Поскольку работа имеет прикладное значение, следовало более подробно провести сравнение с характеристиками аналогичных соединений, получаемых иными способами.

Указанные недостатки не носят принципиального характера.

В целом работа представляет собой огромный, хорошо систематизированный экспериментальный материал, имеющий теоретическое и прикладное значение для современного материаловедения. Впервые в режиме ГЦ синтезировано более 30 алюминидов. Рассмотрен механизм их образования.

Использованные средства исследования, а также уровень анализа и обобщения полученных результатов говорят о высоком уровне и всесторонней подготовленности соискателя.

Диссертация "Формирование алюминидов титана, циркония и ниобия в гидридном цикле и синтез их гидридов методом СВС" является завершённым

исследованием, выполненным на достаточно высоком уровне. Автор чётко поставил актуальные задачи и решил их, продемонстрировав высокий профессионализм.

Диссертация соответствует требованиям ВАК РА.

Автор диссертации, Мурадян ГарникНорикович, заслуживает присуждения ему искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Содержание автореферата и опубликованных статей полностью отражает сущность рассматриваемой диссертации.

Официальный оппонент
Зав. лабораторией "Катализ"
ИХФ им. А.Б. Налбандяна НАН РА
д. х. н. Арсентьев С.Д.



30.10.2020 г.

Подпись Арсентьева С.Д. заверяю
Учёный секретарь ИХФ им. А.Б. Налбандяна НАН РА

к. х. н. Григорьян Е.Г.

