

ОТЗЫВ

Официального оппонента, кандидата технических наук Михаила Анатольевича Севостьянова на диссертационную работу Мурадяна Гарника Норайровича на тему:
«Формирование алюминидов титана, циркония и ниобия в гидридном цикле и синтез их гидридов методом СВС», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Представленная работа Г.Н.Мурадяна посвящена широкому кругу проблем по синтезу алюминидов переходных металлов. Алюминиды переходных металлов являются перспективными конструкционными материалами, имеющими уникальные физико-химические характеристики, что и определило их широкое использование в авиакосмическом и наземном двигателестроении. Настоящий период развития физического материаловедения характеризуется весьма масштабным переходом к эффективным нетрадиционным методам синтеза перспективных тугоплавких материалов, в частности алюминидов. Выбор объектов исследования и методик синтеза характеризует работу, как обширное и оригинальное экспериментальное исследование, выполненное на высоком современном уровне.

В первой главе автором представлен тщательный анализ существующей литературы в области материаловедения алюминидов, гидридов и способах их получения, а также сделан обстоятельный обзор о методах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и гидридного цикла (ГЦ). На этой основе автором сделана постановка цели и задач исследования. Мурадян Г.Н. использовал оба метода (ГЦ и СВС) для проведения систематических исследований процессов формирования алюминидов на основе титана, циркония и ниобия. В постановке задач делается заметный акцент на уникальные возможности использования гидридов переходных металлов в качестве исходных материалов при формировании практически ценных алюминидов.

Во второй главе Мурадян Г.Н. представил установки, в которых проводились эксперименты методами СВС и ГЦ, описал методики экспериментов и анализов полученных соединений, а также привел сведения об используемых материалах. Для аттестации образцов автор использовал рентгенофазовый, дифференциально-термический, химический и др. анализы.

В третьей и четвертой главах представлены экспериментальные данные, полученные при исследовании процессов формирования алюминидов в системах Ti-Al; Zr-Al; Ti-Nb-Al; Ti-Zr-Al. В ГЦ автором были синтезированы алюминиды, известные по диаграммам состояния: однофазные α_2 -Ti₃Al; γ -TiAl; TiAl₃; однофазные ZrAl₂; ZrAl₃; твердые растворы Al в Zr и др. Было показано, что некоторые алюминиды титана и циркония, полученные в ГЦ, без дробления взаимодействуют с водородом в режиме СВС, образуя гидриды Ti_{0,75}Al_{0,25}H_{1,0}; Ti_{0,8}Al_{0,2}H_{1,15}; Zr_{0,75}Al_{0,25}H_{1,2}. Было также показано влияние соотношения TiH₂/Al и ZrH₂/Al в реакционной смеси, давления прессования при компактировании шихты, а также режимов дегидрирования/спекания на характеристики полученных алюминидов титана и циркония. В результате проведенных исследований в бинарных системах TiH₂-Al; ZrH₂-Al Мурадян Г.Н. установил основные закономерности формирования алюминидов в процессе ГЦ, которые позволили автору описать твердофазный реакционно-диффузионный механизм формирования алюминидов.

Далее автор проводит исследования процессов формирования алюминидов в более сложных тройных системах с двумя гидридами переходных металлов.

Известно, что для улучшения эксплуатационных и технологических свойств алюминидов титана используется легирование ниобием, т.к. он обладает высокой прочностью при высоких температурах и пластичностью при криогенных температурах (до - 200°C), и др. Известно, что в

системе Ti-Al-Nb ниобий стабилизирует β - фазу вплоть до комнатных температур. При исследовании процессов формирования тройных алюминидов в системе $x\text{TiH}_2+y\text{Al}+z\text{NbH}_{1,23}$ Мурадяном Г.Н. было показано, что в гидридном цикле формируются алюминиды титана и ниобия с объемно-центрированной кубической (ОЦК, β_2 фазы) и с орторомбической (О-фаза) структурами. Не менее интересна другая тройная система, исследованная автором - $\text{TiH}_2\text{-ZrH}_2\text{-Al}$. Процесс формирования алюминидов на основе титана и циркония в ГЦ изучался для трех составов, содержащих 25, 50 и 75 Al ат%. В ГЦ были синтезированы ряд тройных алюминидов $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,34}\text{Nb}_{0,33}$; $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,23}\text{Nb}_{0,27}$; TiAl_6Nb ; $\text{Ti}_{0,1}\text{Zr}_{0,15}\text{Al}_{0,75}$; $\text{Ti}_{0,125}\text{Zr}_{0,125}\text{Al}_{0,75}$ и др. Для обеих систем построены концентрационные треугольники - псевдофазовые диаграммы состояния. Для системы Ti-Al-Nb внутри треугольника показаны расположения тройных алюминидных фаз для 12-и составов, содержащих орторомбическую фазу. Для системы Ti-Al-Zr внутри треугольника показаны расположения тройных алюминидных фаз для 26 составов, содержащих $\text{B}_2 + \text{D0}_{19}$, γ TiAl и др. фазы.

Исходя из результатов исследований Мурадяном Г.Н. предложен механизм формирования алюминидов в исследованных системах. Приведены температуры эндо и экзо эффектов, наблюдаемых на термограммах ГЦ и на ДТА кривых. Эти данные прекрасно демонстрируют, что формирование алюминидов почти всех составов после разложения исходных гидридов начинается с экзотермического взаимодействия с алюминием в интервале 640-650 С. Исходя из результатов, полученных в работе, автор устанавливает, что формирование алюминидов в ГЦ протекает по твердофазному реакционно диффузионному механизму. Это можно назвать одним из главных выводов данной работы.

В конце работы представлено обсуждение результатов исследований и приведены основные выводы и список использованной литературы.

Таким образом, в представленной работе впервые предложен и реализован весьма эффективный метод ГЦ получения алюминидов переходных металлов путем компактирования порошков соответствующих гидридов с алюминием и их последующего дегидрирования в режиме вакуумного отжига. Кроме всех перечисленных достоинств данной диссертационной работы, надо отметить и ее практическую ценность. Несомненно, полученные в настоящей работе результаты перспективны для дальнейшего практического использования в промышленности. Они могут быть использованы для разработки ряда технологических процессов синтеза алюминидов переходных металлов, поскольку по сравнению с традиционными методами синтез алюминидов металлов IV и V групп в ГЦ имеет существенные преимущества. Это, во-первых, низкие температуры ($\sim 1000^\circ\text{C}$) и длительность процесса (30–60 мин); во-вторых, формирование алюминидов в одну технологическую стадию и т.д. Немаловажной особенностью разработанного метода является замкнутый характер «маршрута», стартующего от эффективного процесса синтеза гидридов при горении исходных металлов в водороде (СВС процессы) и завершающегося получением алюминидов переходных металлов методом ГЦ.

В целом рассматриваемая диссертационная работа Мурадяна Г.Н. оставляет хорошее впечатление и является целенаправленным научным исследованием, в котором обоснованы и разработаны научные основы синтеза алюминидов в ГЦ, что вносит существенный вклад в научные основы материаловедения и способствует созданию новых технологических процессов при синтезе разнообразных алюминидов, востребованных современной наукой и техникой.

Наряду с достоинством работы следует отметить некоторые замечания. Почему-то роль размеров зерен порошков гидридов (микро- и наноразмеры) на процесс формирования алюминидов не обсуждается, хотя в поставленных задачах об этом упоминается. Кроме того,

очень интересна орторомбическая О-фаза, которую не удалось выделить в чистом виде. Эта фаза сохраняет устойчивость к окислению в течение 4 000 часов при рабочих температурах 650 - 700 °С, поэтому она особенно интересна для высокотемпературного применения, что, однако, в работе не обсуждается. В научной новизне и практической значимости не выделено никаких численных показателей результатов, например, конкретных оптимальных температур и др.

Однако приведенные замечания не умаляют достоинств работы. При ее выполнении соискателем использованы современные методы физико-химических исследований. Достоверность и новизна работы подтверждены публикациями.

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы

Изложенное выше позволяет судить об общем высоком уровне работы и самого соискателя. Работа по своему объему, научной новизне и выполненному уровню вполне соответствует требованиям ВАК к диссертационным работам, а ее автор, Мурадян Гарник Норайрович безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Заведующий Лабораторией Физико-химических основ металлургии цветных и редких металлов ИМЕТ РАН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Кандидат технических наук

М.А. Севостьянов

Подпись М.А. Севостьянова
удостоверяю

Ученый секретарь ИМЕТ РАН



О.Н. Фомина

«__» _____ 2020 г.