

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Сологубовой Ирины Александровны

на тему: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных титановых бронз щелочных металлов и материалов на их основе с использованием механоактивации

по специальности 2.6.17 – Материаловедение

на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Так называемые оксидные бронзы представляют собой фазы внедрения щелочных или других электроположительных металлов в кристаллическую решетку оксида переходного металла. Благодаря уникальному сочетанию кристаллической и электронной структуры оксидные бронзы обладают разнообразными оптическими и электрическими свойствами. В частности, для них характерен смешанный ионно-электронный тип проводимости. Высокая химическая и термическая устойчивость щелочных оксидных бронз позволяет активно использовать эти вещества во многих отраслях промышленности: в электронной технике, в лазерной диагностике и термотерапии, в качестве катализаторов различных процессов.

Актуальность диссертационной работы

Актуальность диссертационной работы Сологубовой И.А. заключается в разработке и интенсификации новых энергосберегающих методов синтеза порошков оксидных титановых бронз, являющихся основой довольно большого числа современных функциональных материалов. Актуальны прикладные аспекты работы. На основе синтезированных веществ Сологубовой И.А. удалось получить устойчивые при низких температурах антикоррозионные покрытия.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научные положения, выносимые на защиту, обоснованы и подтверждены результатами рентгенофазового анализа (включая уточнение структуры по методу Ритвельда), электронной микроскопии, данными по размерам частиц исходных и синтезированных веществ, а также результатами оптической пирометрии.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов подтверждается их сравнением с литературными данными, а также их сопоставлением друг с другом при использовании

разных подходов и методов исследования. Достоверность полученных результатов обеспечена необходимым и достаточным количеством экспериментального материала, применением стандартных аттестованных методов и методик. Достоверность результатов подтверждена также их обсуждением на конференциях (очное участие), публикациями соискателя в научных журналах высокого уровня, патентами РФ.

Новизна работы заключается в том, что автором впервые с помощью автоматизированного комплекса пирометрического контроля исследованы макрокинетические параметры самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) оксидных бронз титана: температуры и скорости фронта волны горения. Выявлены структурные изменения, происходящие в исходных смесях в процессе механической активации. Установлено, что использование механической активации приводит к снижению температур воспламенения и горения шихты, но значительному увеличению скорости фронта волны горения. Автором выявлены закономерности в изменении параметров СВС в ряду оксидных титановых бронз Li – Rb. Показана определяющая роль размерных характеристик иона, внедряемого в структуру диоксида титана. Разработан новый механохимический способ синтеза оксидных литий-титановых бронз. На основе оксидной бронзы, полученной методом СВС, разработано защитное покрытие стали от коррозии и износа.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов

Автором предложены новые и интенсифицированы известные ранее методы синтеза оксидных титановых бронз. На основе порошков оксидных титановых бронз разработано и получено антикоррозионное покрытие, эффективно выполняющее свои функции в условиях Сибири и Крайнего Севера. Способ получения покрытия запатентован.

Содержание диссертации, ее завершенность

Диссертация И.А. Сологубовой состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 173 наименований и приложений.

Во введении обоснована актуальность и новизна проведенного исследования. Изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан содержательный литературный обзор по структуре, свойствам и способам получения оксидных бронз. Показано разнообразие структурных типов этих соединений, описаны их химические и физические свойства. Рассмотрены физико-химические основы механосинтеза и СВС, обсуждается природа влияния механоактивации на параметры СВС.

Во второй главе изложены методы исследования, используемые в работе. Описаны методики получения и изучения физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик защитных покрытий.

В третьей главе обсуждены вопросы влияния механической активации на состав и структуру компонентов шихты (на примере системы Li-Ti). Представлены данные по динамике фазового, дисперсного состава шихты, а также степени дефектности кристаллов с увеличением продолжительности механоактивации.

В четвертой главе описано влияние механической активации на макрокинетику процесса СВС оксидных титановых бронз: на температуру, скорость фронта волны горения, глубину протекания синтеза.

В пятой главе представлены данные по разработанному автором защитному покрытию на основе калий-титановой оксидной бронзы, его физико-химическим и механическим свойствам.

Структура и содержание диссертационной работы соответствуют сформулированным целям и задачам. Полученные автором результаты, а также выводы, сделанные в работе, обладают научной новизной. Завершенность исследования подтверждается патентами Российской Федерации. Образцы защитных покрытий были представлены на 18-ой международной выставке химической промышленности и науки «Химия», г. Москва.

Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации

Следует отметить, что в диссертационной работе И.А. Сологубовой четко прослеживаются взаимосвязи «состав – структура – свойства», причем под структурой понимается как строение индивидуального вещества, так и строение материала, полученного на основе тех или иных веществ. Безусловным достоинством диссертационной работы Сологубовой И.А. является выбор перспективного метода получения тугоплавких веществ – СВС. Использование оптической пирометрии в сочетании с высокоскоростной камерой при изучении кинетики СВС-процесса открывает широкие возможности изучения механизма протекающих реакций. Соискателем убедительно показана динамика количественного состава продуктов СВС механоактивированных образцов – выполнен количественный рентгенофазовый анализ с уточнением структуры по Ритвельду. В противном случае (без подобных расчетов) вряд ли можно было бы говорить об интенсификации процесса СВС после механической обработки шихты. К достоинствам работы следует отнести также ее прикладные результаты – разработанные и полученные антикоррозионные покрытия на основе оксидных титановых бронз.

Что касается глубинных причин влияния механической активации шихты на механизм СВС и, соответственно, на совокупность макрокинетических параметров синтеза, то признаем, что причины эти в диссертационной работе Сологубовой И.А. до конца не раскрыты. На основе полученных данных автор лишь делает ряд вполне разумных и логичных предположений. Для большей убедительности можно было бы рекомендовать привлечь дополнительные методы исследования, в том числе динамический РФА. Однако повторяюсь, что указанное замечание носит характер рекомендации, тем более с учетом сложности и многофакторности изучаемых соискателем систем.

В работе использован уникальный пирометрический комплекс, с помощью которого получены все макрокинетические характеристики процесса СВС. К сожалению, в диссертации не приводятся данные по статистической обработке полученных результатов. Неясно, по каким критериям осуществлялась выборка данных из их большого массива? Как обеспечивалась репрезентативность выборки? И далее сопряженные вопросы: каковы возможности метода оптической пирометрии при описании кинетики СВС? Каковы недостатки этого метода?

Отмечу, что указанные замечания не затрагивают основных выводов работы и выносимых на защиту положений и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Диссертационная работа Сологубовой И.А. соответствует пунктам 2, 4, 6, 10, 11 паспорта научной специальности 2.6.17 –«Материаловедение»:

Диссертационная работа Сологубовой И.А. является законченной самостоятельной научно-исследовательской работой, в которой проведено систематическое исследование оксидных титановых бронз, а также материалов на их основе. Приведенные в диссертационной работе результаты можно квалифицировать как новые, обоснованные и имеющие большое практическое и научное значение.

Основные результаты диссертации отражены в 5 статьях в научных изданиях, входящих в перечень ВАК, базы данных Scopus и WoS, а также доложены на 7 международных и российских научных конференциях. Получено 3 патента РФ. Автореферат в полной мере отражает основные выводы и содержание работы.

Считаю, что диссертация Сологубовой Ирины Александровны «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных титановых бронз щелочных металлов и материалов на их основе с использованием механоактивации»

является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной для развития современного материаловедения задачи получения новых материалов с комплексом важных эксплуатационных свойств, и соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение.

Д

Д.В. Кузнецов

20.10.2025 г.

Телефон: 8-(499)-236-84-18

Адрес: 119049, г. Москва

НИТУ «МИСИС»

