

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Павловой Светланы Станиславовны

«Синтез и свойства высокодисперсных порошков оксидных бронз Ti, Mo, W

и материалов на их основе», представленную к защите на соискание

ученой степени кандидата технических наук по специальности

05.16.09 - материаловедение (в металлургии)

Актуальность темы. Устойчивый интерес исследователей к оксидным бронзам, обозначившийся в последние годы, обусловлен рядом их физико-химических свойств.

Природа химических связей в кристаллах оксидных бронз переходных металлов, а также сочетание особенностей кристаллической и электронной структуры, порождают большое разнообразие их электрических и оптических свойств. Щелочные оксидные бронзы давно и успешно используются в качестве компонентов различных функциональных неорганических материалов. Однако следует заметить, что именно в последние годы в связи с появлением приборной и вычислительной техники нового поколения появилась возможность зафиксировать некоторые интересные свойства оксидных бронз, не выявленные и не известные ранее.

Особый интерес представляет синтез щелочных оксидных бронз в виде высокодисперсных порошков, в том числе нанопорошков с регулируемым гранулометрическим составом и степенью дефектности. Интерес к нанопорошкам также связан с их применением в качестве исходного сырья при производстве керамических, магнитных и композиционных материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, присадок к смазочным материалам, деталей сложной конфигурации и др.

В то же время на пути практического применения этих материалов возникают проблемы их синтеза. Все известные на сегодняшний день методы получения оксидных бронз являются исключительно энергозатратными и продолжительными во времени.

Таким образом, разработка простых и дешевых методов получения высокодисперсных порошков оксидных бронз переходных металлов, а также выявление новых свойств, обусловленных их высокой степенью дисперсностью, представляет собой важную научную и практическую задачу.

Подтверждением актуальности работы является то, что она выполнялась при поддержке РФФИ «Научная работа молодых российских ученых в ведущих научных организациях Российской Федерации» № 10-02-90751 моб_ст.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных выводов, списка литературы из 199 наименований и 3 приложений. Работа содержит 146 страниц машинописного текста, включая 23 таблицы и 41 рисунок. В приложении приведены документы о внедрении результатов исследований.

Во введении обоснована актуальность темы предложенной работы, определены ее цель и задачи, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Определена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе выполнен анализ современного состояния работ по методам синтеза и технологиям получения оксидных бронз переходных металлов. Рассмотрены физико-химические основы СВС и механохимического синтеза. Проведено описание кристаллических структур оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама и их известных физико-химических свойств.

Во второй главе представлены объекты и методы исследования исходных компонентов и разработанных композиционных материалов. Описаны используемые в работе методики получения и исследования эксплуатационных характеристик покрытий из сложных оксидов титана.

В третьей главе представлена технология СВ-синтеза оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама, установлены параметры синтеза.

В четвертой главе описана технология механосинтеза оксидных бронз, определены основные параметры определяющие процесс механохимического синтеза.

Пятая глава посвящена изучению физико-химических свойств полученных веществ и материалов на их основе.

Достоверность и обоснованность, полученных результатов. Достоверность и обоснованность выводов обеспечивается применением современных методов исследования, необходимым и достаточным количеством экспериментального материала, применением стандартных методик исследований структуры и свойств.

Полученные в работе данные не противоречат результатам других авторов. Выводы и рекомендации, сформулированные в работе, экспериментально обоснованы.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, 2 статьи, входящих в базы данных Scopus, 8 статей в других изданиях, 2 патента на изобретения РФ.

Значимость для науки и практики. Автором установлено, что использование экзотермической добавки оксида меди с титаном (оксида меди с вольфрамом) позволяет провести синтез оксидных бронз в режиме СВС.

Предложен и реализован механохимический синтез электропроводящих нанопорошков оксидных бронз. Экспериментально определены режимы механосинтеза для активатора «АГО-3», которые обеспечивают выход целевого продукта до 80%.

С практической точки зрения представляют интерес механохимический способ получения оксидной калий-титановой бронзы (патент № 2683150) и способ формирования оксидного титанового покрытия на стальной поверхности (патент № 2698160). Покрытие обладает высокой сплошностью, повышает коррозионную стойкость металла при воздействии агрессивных сред.

Введение 10%-ной добавки наноматериала на основе оксидной калий-титановой бронзы в состав лакокрасочного материала позволяет сократить время высыхания лакокрасочного покрытия на 6% при сохранении степени перетира, уменьшить водопоглощение на 4% и коррозию при статическом воздействии агрессивных сред на 5%.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Для дальнейшего использования следует рекомендовать метод получения оксидных бронз

титана, молибдена, вольфрама, являющийся основой перспективных многофункциональных материалов. Антикоррозионные и лакокрасочные покрытия на основе нанодисперсных оксидных бронз. В случае доработки технологии возможно использование нанопорошков оксидных бронз в составе биогелей в лазерной медицине.

Замечания по диссертации:

1. В первой главе отсутствуют выводы, которые должны подводить итог анализу состояния вопроса по проводимому исследованию. Зачем дублировать цель и задачи исследования из актуальности?
2. В п. 1.4 – «Новые технологии синтеза тугоплавких материалов» (стр. 27) приводятся основные характеристики процессов СВС и механохимического синтеза. Получение различных композиционных материалов, в том числе и тугоплавких, с использованием этих технологий известно с прошлого века. Что значит «новые технологии синтеза»?
3. Вторая глава перегружена ликбезом. Описываются принципы работы серийно выпускаемых приборов (для проведения рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и т.д.).
4. Подготовка образцов для ПЭМ заключалась в ручной механообработке порошка (стр. 55) в течение 5-ти минут (порошок растирался в ступке). Пластическая деформация с неконтролируемым давлением должна приводить к структурным и фазовым изменениям в материале. Можно ли в этом случае доверять результатам исследования ПЭМ?
5. Основные положения 1 и 2, стр. 9 - «1. Использование высокоэкзотермической добавки оксида меди с титаном (оксида меди с вольфрамом) позволяет провести синтез оксидных бронз в режиме СВС», «2. Оптимизация параметров механосинтеза ... повышает выход целевого продукта до 80%». Использование такого продукта (оксидных бронз) в области биосовместимых материалов вызывает сомнение. Из-за неполноты реакции синтеза возможны образования побочных соединений, восстановление металлов из окислов, что неприемлемо для биосовместимости.
6. Автор для подготовки смеси (стр.45, п.2.3.1) растирает компоненты в агатовой ступке до однородной массы и тщательно перемешивает. Что значит «тщательно перемешивается»?
И далее (стр.76, п.3.2) «Нестабильность (адиабатической) температуры обусловлена неоднородностью состава и дисперсности шихты...». В таком случае может быть, следовало поменять способ подготовки шихты перед синтезом и провести разделение материала по гранулометрическому составу?
7. Стр. 78. «... экзотермическая добавка перемешивается с исходными компонентами шихты. Таким образом, регулируя количество добавки, мы можем изменять и температуру процесса». В каких пределах следует добавлять экзотермическую добавку? Как это повлияет на свойства получаемого материала? Данной информации в работе нет.
8. Стр. 87. «...эксперименты показали, что одним из важнейших факторов, определяющих количество энергии, направленной на измельчаемый материал, является

объем барабана». Приведенные экспериментальные данные (стр. 86) не являются доказательством данного факта. Кроме того, здесь же утверждается, что «...оптимальной оказалась степень заполнения барабана 30%». Исходя из многолетнего опыта эксплуатации представленных мельниц известно (например, исследования ИХТТиМ СО РАН РФ), что для интенсификации процесса синтеза степень заполнения барабана может достигать 80%. Почему автор считает оптимальной 30% степень заполнения барабана?

9. В тексте встречаются опечатки. Например, стр. 7 вторая задача (режиме СВС), стр. 86, вывод 2 (размеря) и т.д.

Заключение. Диссертация в области исследования соответствует пунктам 4 и 10 паспорта научной специальности 05.16.09 - материаловедение (в металлургии):

П.4. Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой.

П.10. Разработка покрытий различного назначения (упрочняющих, износостойких и других) и методов управления их качеством.

Таким образом, диссертация Павловой Светланы Станиславовны является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для создания перспективных композиционных материалов и покрытий. Работа выполнена в соответствии с требованиями п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 - материаловедение (в металлургии).

Официальный оппонент,

д.т.н., профессор, директор производственного внедренческого комплекса прикладных исследований и разработок ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова»

А.А.Ситников

Почтовый адрес: 656038, Барнаул, пр-т Ленина, 46
ФГБОУ ВО Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова
e-mail: sitalan@mail.ru
телефон: 8(3852)290774

Подпись Ситникова Александра Андреевича удостоверяю.

Ученый секретарь



Т.А.Головина

14.01.2020