



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Алтайский государственный университет»

пр-т Ленина, 61, г. Барнаул, 656049
Тел. (385-2) 291-291. Факс (385-2) 66-76-26, E-mail: rector@asu.ru



15.10.2025 № 10-2-10/5305
на № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по НиИР
ФГБОУ ВО «Алтайский
государственный университет

Ваганов Алексей Владимирович

15 октября 2025 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Сологубовой Ирины Александровны

«САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ
ОКСИДНЫХ ТИТАНОВЫХ БРОНЗ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАТЕРИАЛОВ НА
ИХ ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.17 – материаловедение

Актуальность темы

Оксидные титановые бронзы щелочных металлов с общей формулой M_xTiO_2 , где $M = Li, Na, K, Rb$ ($0 < x < 1$), обладают уникальными физическими и химическими свойствами, такими как электрическая проводимость различного типа, термическая и химическая устойчивость. Оксидные бронзы применяются во многих отраслях промышленности: в оптических устройствах, в качестве электродов топливных элементов, в электронной технике, в газочувствительных элементах сенсоров, в лазерной диагностике, а также как катализаторы различных процессов. Существующие способы получения оксидных бронз, например, спекание или гидротермальная обработка, исключительно энергозатратны и продолжительны по времени. Перспективным способом получения оксидных бронз является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Однако химические реакции, лежащие в основе синтеза, характеризуются невысоким тепловым эффектом, что требует введения экзотермической добавки в состав шихты, которая, в свою очередь, не улучшает свойств продукта. Одним из наиболее распространенных методов воздействия на процесс СВС является механическая активация исходной шихты,

однако механизм ее влияния на СВС оксидных бронз не изучен и не обсуждается ни в одной из известных работ.

Химическая инертность и термическая устойчивость оксидных бронз открывают возможность их использования в качестве основы различных антикоррозионных покрытий. Разработка и использование защитных покрытий позволяет уменьшить экономические потери в результате коррозии трубопроводов, судов, мостов, деталей машин. Особый интерес представляют защитные покрытия, выполняющие свои функции в экстремальных климатических условиях, в частности в условиях Сибири и Крайнего Севера.

В связи с изложенным не вызывает сомнения актуальность рассматриваемой диссертационной работы, посвященной разработке новых и интенсификации известных ранее ресурсосберегающих методов синтеза оксидных титановых бронз для применения в различных областях промышленности, а также разработке и получению антикоррозионного покрытия на основе оксидных титановых бронз.

Структура и основное содержание работы

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

Во введении дана общая характеристика работы, в том числе ее актуальность, цели и задачи, научная и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой анализ научно-технической литературы, в котором рассмотрены структурные особенности оксидных титановых бронз, способы их получения и физико-химические свойства. Все известные на сегодняшний день оксидные бронзы титана представляют собой октаэдрические структуры с различным сочленением титан-кислородных октаэдров. Позиции для интеркалирования атомов щелочного металла в структурах могут быть самыми разными, причем, чем меньше размеры внедряемого атома, тем больше у него возможностей для интеркаляции. Соответственно, литий-титановые бронзы демонстрируют самое большое разнообразие структурных типов. По ряду щелочных металлов от Li к Rb с увеличением размеров их атомов явно уменьшается число известных структур. В зависимости от формульного состава (а точнее, от количества интеркалированных атомов щелочного металла) для оксидных титановых бронз характерна проводимость разного типа. Выше некоего критического содержания атомов щелочного металлов формульной единице удельное сопротивление имеет значения, характерные для металлов, и повышается с увеличением температуры. При меньшем содержании атомов щелочного металла для оксидных бронз характерны полупроводниковые свойства. Особенности кристаллической и электронной структуры,

специфика природы химических связей в кристаллах этих веществ и отсюда целый набор уникальных свойств оксидных бронз создают предпосылки для их широкого использования в науке, производстве, медицинской диагностике. Более того, очевидно, что в самой ближайшей перспективе с развитием приборной техники можно ожидать новых прикладных исследований и областей применения этих веществ.

В первой главе также кратко рассмотрены основы теории горения, описаны различные механизмы СВС. Рассмотрены физико-химические основы механосинтеза, обсуждается природа влияния механоактивации на параметры СВС. Анализ литературы показывает, что из всех известных методов синтеза оксидных титановых бронз СВС является наименее энергозатратным, но требующим оптимизации по причине малых значений тепловых эффектов реакций, лежащих в основе синтеза. Механическая активация реакционной смеси, влияя на скорость, температуру и механизм СВС, может явиться важным фактором регулирования глубины протекания СВС, а также структуры и свойств продуктов СВС. Ранее таких работ по синтезу оксидных бронз исследователями не проводилось.

Из литературного обзора следует, что, несмотря на значительный задел в исследованиях по данной теме, работу необходимо продолжить. Направления продолжения исследований определяют и фактически формулируют цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлены методы исследования, используемые в работе. Описаны методики получения и изучения физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик защитных покрытий. Приведены химические реакции, протекающие в процессе СВС, показана необходимость использования вспомогательной экзотермической смеси. Приведены технические характеристики используемой в работе планетарной мельницы. Приведены основные идеи и трактовки расчетов по методу Ритвельда в РФА.

В третьей главе обсуждены вопросы влияния механической активации на состав и структуру компонентов шихты. Представлены данные по динамике фазового, дисперсного состава шихты, а также степени дефектности кристаллов с увеличением продолжительности механоактивации. В системе Li-Ti после четырехчасовой механоактивации получен твердый раствор внедрения атомов лития в решетку TiO_2 с сохранением кристаллической структуры исходного оксида титана, $(\text{Li}_{0,07}\text{TiO}_2)$. При более продолжительной механической активации происходит образование фазы внедрения с большей степенью интеркаляции $(\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2)$, характеризующейся индивидуальной кристаллической структурой. Подобная картина наблюдалась и в системах Na-Ti, K-Ti, Rb-Ti. С увеличением продолжительности механической обработки изменялся фазовый состав смесей в сторону образования продуктов внедрения с большим содержанием

интеркалированных катионов; все большую перестройку претерпевала кристаллическая структура соответствующих фаз по сравнению с базисным диоксидом титана.

Первые два часа механической активации приводят к укрупнению частиц, что согласуется с литературными данными для достаточно большого числа различных систем, в которых на начальных этапах измельчения формируются композитные частицы. При продолжительности измельчения 2-4 часа размеры частиц уменьшаются и достигают значений 0,1-0,2 мкм. Гранулометрический состав шихты при ее измельчении в течение 4-8 часов практически не меняется.

Для оценки степени дефектности кристаллов после механической активации автором выполнено разделение по размерам методом седиментации их водной суспензии. ПЭМ-изображения нанокристаллов после механической активации выявили высокодефектные структуры исследуемых образцов. На выделенных участках ПЭМ-изображений автором показано формирование краевых дислокаций и их скопление в различных кристаллографических направлениях.

На основании полученных данных автор делает вывод о влиянии механической активации на состав и структуру компонентов шихты, что проявляется в образовании уже на этапе активации оксидных титановых бронз. По мере измельчения шихты увеличиваются площадь поверхности контакта реагентов и общее число дефектов кристаллов, что, безусловно, приводит к увеличению скоростей различных химических превращений.

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

Макрокинетические характеристики автор изучает с помощью автоматизированного тепловизионного комплекса с функцией следящего позиционирования (разработка Долматова А.В.). Если большинство современных средств наблюдения феномена СВС позволяют контролировать только два параметра волны горения (скорость ее распространения и температуру), то в используемом тепловизионном комплексе за счет существенного увеличения объема анализируемой информации в рамках эргодичной модели удастся дифференцировать волну горения на отдельные области (очаги) и исследовать динамику пространственного распределения температуры этих очагов.

На микрофотографиях еще не остывших продуктов СВС (неактивированных и активированных образцов) имеются статистически воспроизводимые различия, на основании чего автор делает предположение о том, после механоактивации изменяется тип массопереноса и механизм СВС в целом. Графики зависимости координат фронта

волны горения от времени, полученные для неактивированных и активированных образцов, подтверждают предположение автора.

В работе показано, что использование механической активации позволяет снизить температуры воспламенения и фронта волны горения на ~ 200 К, увеличить скорость движения фронта в 2 раза. Снижение температуры горения активированных образцов может быть объяснено образованием продуктов взаимодействия (оксидных бронз) уже на этапе механоактивации. И эти, пусть небольшие количества продуктов, при СВС играют роль центров гетерогенной кристаллизации, что уменьшает химическую энергию системы.

После механической активации СВС литий-титановых бронз проходит с большей степенью превращения и с большим содержанием фаз оксидных бронз. Количественный рентгенофазовый анализ, выполненный автором с расчетами по методу Ритвельда, однозначно указывает на больший количественный выход продуктов СВС для активированных образцов. Для натрий-титановых бронз СВС становится возможным только после механической активации, без нее провести синтез не удалось. При синтезе калий- и рубидий-титановых оксидных бронз после механической активации изменения состава продуктов не наблюдается, активация оказывает влияние только на количественный выход продукта.

В пятой главе представлены данные по разработанному автором защитному покрытию на основе калий-титановой оксидной бронзы, его физико-химическим и механическим свойствам. Полученное покрытие имеет высокую адгезию к поверхности металла, коррозионную стойкость и износостойкость. Имеются и недостатки: хрупкость и высокая сила трения.

Завершают диссертационную работу общие результаты и выводы по работе, позволяющие объективно оценить значимость проведенных исследований.

Новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Определены макрокинетические параметры СВС оксидных бронз титана: температуры и скорости фронта волны горения, температуры самовоспламенения шихты при синтезе следующих веществ: Li_xTiO_2 ($0,07 \leq x \leq 0,8$), Na_xTiO_2 ($0,2 \leq x \leq 0,5$), K_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,12$), Rb_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,12$).

2. Выявлены структурные изменения, происходящие в порошковых смесях $\text{TiO}_2 + \text{LiI}$, $\text{TiO}_2 + \text{NaI}$, $\text{TiO}_2 + \text{KI}$, $\text{TiO}_2 + \text{RbI}$ в процессе механической активации. Показано образование нестабильных твердых растворов внедрения, а также увеличение степени дефектности кристаллов.

3. Установлено, что использование механической активации приводит к снижению температуры самовоспламенения на 150 К, температуры горения – на 200-300 К и увеличению скорости фронта волны горения в 1,5 – 2 раза.

4. Выявлены закономерности в изменении параметров СВС оксидных титановых бронз щелочных металлов в ряду Li – Rb. Показана определяющая роль размерных характеристик иона, внедряемого в структуру TiO_2 .

5. Впервые реализован механохимический синтез порошков оксидных литий-титановых бронз. Получены порошки состава $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$.

6. Разработано защитное покрытие стали от коррозии и износа на основе оксидной калий титановой бронзы, полученной методом СВС. Исследованы физико-химические и механические характеристики защитного покрытия.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Установлено, что механическая активация исходной шихты позволяет проводить СВС при пониженных температурах: Li-Ti – 1399 К; Na-Ti – 1491 К; K-Ti – 1629 К; Rb-Ti – 1597 К и получать более чистые продукты СВС за счет уменьшения количества экзотермической добавки.

2. Разработан простой и высокоэффективный механохимический метод получения оксидных бронз титана.

3. Получены антикоррозионные покрытия на основе оксидных бронз титана, устойчивые при низких температурах в условиях Сибири и Крайнего Севера, обладающие хорошей адгезией к металлу и высокой коррозионной стойкостью (получены патенты РФ на изобретение: № 2683150 от 12.07.2018 г. «Механохимический способ получения оксидной калий-титановой бронзы», № 2698160 от 29.06.2016 г. «Способ формирования оксидного титанового покрытия на стальной поверхности», № 2763130 от 16.03.2021 г. «Способ нанесения защитного покрытия на сталь»).

4. Проведены климатические испытания антикоррозионного покрытия, приближенные к условиям Сибири и Крайнего Севера, рассчитан срок службы покрытия.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты и выводы диссертации могут быть использованы на предприятиях, специализирующихся на производстве литий-ионных аккумуляторов в качестве нового ресурсосберегающего метода получения электродных материалов: компания «НЭТЕР» (г. Казань), компания «Запас мощности» (г. Пущино). Результаты и выводы диссертации могут быть использованы также в научных организациях материаловедческого профиля.

Кроме того, результаты диссертации могут быть использованы на предприятиях по производству метанола (АО «Метафракс» (г. Губаха), завод «Карболит» (г. Орехово-

Зуево) в качестве нового ресурсосберегающего метода получения катализаторов реакций низкотемпературного окисления формальдегида.

Состав и способ получения разработанных в диссертации защитных покрытий могут быть использованы на предприятиях, оказывающих услуги по нанесению покрытий на металл, в частности на нефтегазовое оборудование: компания «Велунд сталь» (г. Сургут), НПО «Выбор» (г. Сургут).

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, достаточно обоснованы и экспериментально проверены. Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы подтверждаются большим объемом экспериментальных данных, их корректной обработкой и анализом в сравнении с известными результатами других авторов, применением современного технологического и аналитического оборудования

Достоверность результатов подтверждена также их обсуждением на конференциях, публикациями в реферируемых научных журналах.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертациям. Проведен подробный анализ литературных данных, относящихся к тематике диссертации, корректно сформулированы цели и соответствующие им задачи исследования. Изучен и проведен СВС оксидных титановых бронз и материалов на их основе с использованием механоактивации. Полученные результаты и выводы соответствуют поставленным задачам. Экспериментальные результаты представлены четко, как в виде текста, так и в виде графиков, таблиц, схем и фотографий. Работа написана ясным языком, хорошо иллюстрирована. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу. По теме диссертации опубликовано 24 печатных работы, в том числе 5 статей в реферируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 16 тезисов в сборниках трудов научных конференций, получено 3 патента РФ. Основные научные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных изданиях и прошли апробацию на 16 международных и российских научных конференциях.

Замечания к работе

По содержанию диссертации и автореферата возникли следующие замечания:

1. В главе 1 Литературный обзор приводятся рисунки, заимствованные из публикаций других авторов, без ссылки на эти публикации.

2. В главе 5 Защитное покрытие стали от коррозии и износа на основе оксидной калий-титановой бронзы, к сожалению, не представлено никакой информации о

себестоимости полученного автором покрытия. Не приведено сравнение материальных затрат при производстве данного защитного покрытия с затратами при использовании других технологий и при получении других защитных покрытий.

3. При формулировке общих результатов и выводов по работе (стр. 121 диссертации) в первом выводе имеется повтор целого абзаца:

«Исследование гранулометрического состава показало увеличение количества частиц с размерами частиц в диапазоне 0,1-1,0 мкм в 3 раза при продолжительности механоактивации 4 часа, что увеличивает площадь поверхности контакта реагентов. Дальнейшее увеличение продолжительности механоактивации не оказывает влияния на дисперсный состав исходной шихты».

По-видимому, это техническая ошибка, тем более что в тексте автореферата такого повтора нет.

Указанные замечания, тем не менее, не снижают теоретической и практической значимости диссертационной работы.

Соответствие диссертации научной специальности

Диссертационная работа Сологубовой И.А. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных титановых бронз щелочных металлов и материалов на их основе с использованием механоактивации» соответствует паспорту научной специальности: 2.6.17 – «Материаловедение»:

– формуле паспорта специальности, поскольку диссертация посвящена разработке и получению новых материалов – порошковых смесей и защитных покрытий на основе оксидных титановых бронз щелочных металлов – с заданным комплексом свойств путем установления закономерностей влияния состава и структуры на свойства материалов;

– областям исследования паспорта специальности, в частности

П.2 «Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах».

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

П.6 «Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий».

П.10 «Разработка способов повышения коррозионной стойкости металлических, неметаллических и композиционных материалов в различных условиях эксплуатации».

П.11 «Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством».

Заключение

Следует отметить, что диссертация Сологубовой Ирины Александровны «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных титановых бронз щелочных металлов и материалов на их основе с использованием механоактивации» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной для развития современного материаловедения – задачи получения новых материалов с комплексом важных эксплуатационных свойств. Диссертация Сологубовой И.А. соответствует всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ученой

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя Сологубовой И.А. на заседании научного семинара Института химии и химико-фармацевтических технологий ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет» (протокол № 3 от 14 октября 2025 г.).

Автор отзыва дает согласие на обработку его персональных данных.

Профессор кафедры
техносферной безопасности и
аналитической химии,
доктор химических наук, профессор



В.П. Смагин

Подпись Смагина В.П. заверяю
Ученый секретарь
ФГБОУ ВО «Алтайский
государственный университет»
15.10.2025 г.



Осокина С.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный университет» (ФГБОУ ВО «АлтГУ»)

656049, Алтайский край, город Барнаул, проспект Ленина, дом 61

Тел. +7(3852)291-291;

E-mail: rector@asu.ru

Официальный сайт: <http://asu.ru/>