

УТВЕРЖДАЮ

Директор Государственного научно-экспериментального и производственного учреждения АН Республики Таджикистан

 Эшов Б.Б.


«15» апреля 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Халимовой Мавджуды Искандаровны на тему: «Взаимодействие бериллия с элементами периодической таблицы и разработка сплавов с его участием», представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия

Сверхчистый (ядерно-чистый) металлический бериллий, полученный современными методами вакуумной металлургии, применяют как материал для термоядерных реакторов, поскольку у него хорошая термическая устойчивость, большая механическая прочность, устойчивость к химической коррозии: кроме того, бериллий не задерживает освободившиеся нейтроны при распаде ядерного горючего в реакторе. Создание промышленных сплавов бериллия сделало возможным более широкое практическое использование этого редкого металла. В течение довольно длительного времени инженеры эксплуатировали только определенные физико-химические свойства бериллия, такие например, как хорошая растворимость и высокие температурные характеристики. При этом, видимо, использовалась способность бериллия образовывать со многими элементами соединения, присутствие которых (в мелкодисперсном состоянии) в основном металле приводит к значительному упрочнению его. Однако здесь все может быть сведено к одной формуле: небольшие добавки бериллия позволяют получить высокопрочные легкие сплавы, находящие применение в самых различных областях техники. Все обстоит иначе, когда мы говорим об изучении ядерно-физических свойств бериллия, оказавшемся этапным не только для истории самого элемента, но и для

развития ядерной физики в целом. Именно в этом случае находят конкретное воплощение слова академика А.Е. Ферсмана, называвшего бериллий «одним из самых замечательных элементов огромного теоретического и практического значения».

Исходя из этого, можно заключить, что диссертационная работа Халимовой М.И. посвящена важной и актуальной проблеме – систематизации, прогнозу, построению и изучению двойных и тройных диаграмм состояния с частичным и полным отсутствием взаимодействия между бериллием и другими компонентами, а также разработке сплавов, содержащих в своём составе добавки бериллия и редкоземельных металлов.

Представленная работа Халимовой М.И. состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка использованной литературы из 91 ссылки, изложена на 117 страницах компьютерного набора, включая 35 рисунков и 19 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная и практическая значимость, а также апробация работы.

Первая глава диссертации посвящена литературному обзору по тематике работы. Соискателем установлено, что двойные диаграммы состояния систем алюминия с бериллием и редкоземельными металлами достаточно изучены. Система Al-Be характеризуется наличием эвтектики из двух предельных твёрдых растворов на основе обоих компонентов, и в ней установлены полная смешиваемость в жидким состоянии и отсутствие соединений. Двойные диаграммы состояния Al-PЗМ относятся к диаграммам эвтектического типа и характеризуются наличием от двух до шести интерметаллических соединений. Диаграммы состояния систем бериллия с редкоземельными металлами (кроме Y и Yb) не построены. В системах установлено существование соединений РЗМBe₁₃, имеющих ГЦК решётку типа NaZn₁₃.

Во второй главе приведены результаты анализа всех построенных диаграмм состояния с участием бериллия, на основании которых составлена таблица по Корнилову и установлено, что металлический бериллий в обыч-

ных условиях не образует ни одной диаграммы состояния с неограниченной растворимостью как в жидком, так и в твёрдом состояниях; почти со всеми элементами образует химические соединения, за исключением Li, Na, Al, Ga, In, Si, Ge и Sn, с которыми бериллий ограниченно смешивается в жидком состоянии и имеет диаграммы состояния монотектического типа (кроме систем с Al и Si, характеризующихся образованием ограниченных твёрдых растворов и механических смесей с бериллием); к полностью изученным системам относятся системы бериллия с элементами VIA, IB и VIIIB групп периодической таблицы; к неизученным или малоизученным системам относятся системы бериллия с элементами IIA (ЩЗМ), IIIA (РЗМ и РАМ), VIIIA, IVA, VIB, VIIIB групп периодической таблицы. Также в данной главе соискатель, используя различные статистические критерии, произвела прогноз типов взаимодействия двойных диаграмм состояния бериллия с элементами периодической таблицы.

Третья глава диссертации посвящена расчётом параметров взаимодействия бериллия с элементами периодической таблицы и построению его двойных диаграмм состояния с редкоземельными металлами. Установлено, что к системам бериллия, имеющим параметры взаимодействия со значениями $Q_{12} > 0$ и $\sigma_{12} \approx 1$, относятся системы с 37 элементами (Li, Mg, Al, Si, Sc, Ti, Cr, Mn, Zn, Ga, Ge, As, Y, Zr, Cd, In, Sn, Sb, Te, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Ta, Tl, Pb, Th, Pu, Am), которые характеризуются расслаиванием компонентов в жидком состоянии и образованием ограниченных растворов в твёрдом состоянии. К системам, имеющим значения показателей в пределах $Q_{12} > 0$ и $\sigma \approx -1$, относятся системы бериллия с 13 элементами (Na, K, Ca, Rb, Sr, I, Cs, Ba, Eu, Yb, Hg, Bi, Ra). В этих системах наблюдается полное отсутствие взаимодействия между компонентами.

В четвёртой главе обобщены результаты по экспериментальному изучению и построению фазового равновесия двойных систем Be-La, Be-Yb и тройной системы Al-Be-La в области богатой алюминием, а также исследованию их механических и физико-химических свойств с целью разработки

оптимальных алюминиево-бериллиевых составов сплавов, легированных лантаном. Указано, что сплавы были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВ-1.3.1/16 в атмосфере гелия под избыточным давлением 0.5 мПа. Добавки лигатуры осуществляли в открытых шахтных печах типа СШОЛ. Состав полученных сплавов контролировался на современном спектральном квантметре SpectroLab M, а также взвешиванием образцов до и после сплавления. В целях изучения механических свойств сплавы отливали в графитовую изложницу с круглым сечением диаметром 10 мм и длиной 40 мм. В процессе работы образцы подвергались микроскопическому, дифференциально-термическому и рентгенофазовому анализам. Экспериментальными исследованиями сплавов разного состава установлено, что диаграммы состояния систем Be-La относится к монотектическому типу, а Be-Yb – к системам с полным отсутствием взаимодействия компонентов в жидком и твёрдом состояниях.

Соискателем также были определены границы фазовых областей в алюминиевом углу системы Al-Be-La при 500°C. Показано, что по мере увеличения содержания лантана микротвёрдость твёрдого раствора на основе алюминия возрастает, и её максимальная величина составляет 240 МПа для соотношения Be : La = 1 : 2. Максимальная растворимость по лучевому разрезу с соотношением Be : La = 1 : 2 составляет 0.048% (по массе) суммарно бериллия и лантана. Из приведённых данных следует заключить, что твёрдый раствор на основе алюминия находится в равновесии с двухфазными областями α Al + La₃Al₁₁, α Al + Д, α Al + LaBe₁₃ и α Al + Be и трёхфазными α Al + La₃Al₁₁ + Be, α Al + LaBe₁₃ + Д и α Al + LaBe₁₃ + Be. Установлено, что редкоземельный металл (La) и бериллий незначительно растворяются в алюминии, а механизмом упрочнения сплавов в системе Al-Be-La является образование ограниченной области α -Al твёрдого раствора, появление в сплавах зёрен бериллия, химических соединений La₃Al₁₁, LaBe₁₃, Д (Al_{3-2.25}Be_{1-1.75}La) и их соответствующее распределение при кристаллизации. Полученные при испытании механических свойств сплавов системы Al-Be-La данные показали, что

микродобавки лантана от 0.01 до 0.05% (по массе) повышают прочностные характеристики исходного сплава Al+1%Be, а при увеличении его содержания до 0.5% наблюдается некоторое снижение твёрдости и прочности и небольшое увеличение пластичности. Такое изменение механических свойств алюминиево-бериллиевого сплава, легированного редкоземельным металлом, подтверждает фазовые равновесия, наблюдаемые при первичной кристаллизации в системе Al-Be-La в области богатой алюминием. Рассчитанные значения константы скорости окисления и кажущейся энергии активации показали, что добавки лантана до 0.05 % (по массе) незначительно снижают окисление алюминиево-бериллиевого сплава, что сопровождается небольшим повышением значений кажущейся энергии активации от 118.58 до 136.72 кДж/моль. Дальнейшее увеличение концентрации лантана до 0.5 % (по массе) приводит к значительному уменьшению удельной массы оксида, что связано с ростом кажущейся энергии активации до 191.03 кДж/моль.

Таким образом, получены сплавы системы Al-Be-La с лучшими механическими и химически стойкими составами, имеющими: 1% (по массе) Be; 0.01-0.05% (по массе) РЗМ и остальное алюминий.

Экспериментальные результаты в научном отношении и их теоретическая интерпретация являются новыми и не вызывают сомнений, так как они получены с помощью современных методов исследования. Важными результатами и положениями диссертации являются:

- результаты прогнозирования типов взаимодействия бериллия с элементами периодической таблицы;
- результаты расчёта параметров взаимодействия бериллия с редкоземельными металлами и строения их диаграмм состояния;
- результаты расчёта границ несмешиваемости трёхкомпонентных систем Al-Be-РЗМ и строения их диаграмм состояния;
- результаты экспериментального построения двойных систем Be-La, Be-Yb и тройной системы Al-Be-La в области богатой алюминием;

- результаты экспериментального исследования физико-химических и механических свойств алюминиевого-бериллиевого сплава, легированного лантаном.

Диссертация Халимовой М.И. практически значима, т.к. полученные сведения по построенным диаграммам состояния и термодинамическим параметрам взаимодействия бериллия с элементами периодической таблицы, являясь справочными данными, способствуют более широкой научно-обоснованной разработке технологии по получению и применению сплавов бериллия в современных областях науки и техники. Предложенные оптимальные составы сплавов системы Al-Be-P3M с высокими физико-химическими и механическими свойствами, защищённые малыми патентами Республики Таджикистан и прошедшие опытно-промышленные испытания, приняты к внедрению в Государственном унитарном производственном объединении (ГУП) «Таджиктекстильмаш» в качестве исходного материала для напыления конструкционных материалов. Кроме того результаты данной работы внедрены в учебный процесс курса «Физическое металловедение», «Металлургия лёгких и редких металлов» и «Моделирование процессов и объектов в металлургии» на кафедре «Металлургия цветных металлов» Таджикского технического университета им.акад.М.С.Осими и могут быть применены в научных исследованиях и в учебном процессе в Таджикском национальном университете, Таджикском технологическом университете, Институте химии АН и других вузах Республики Таджикистан.

К недостаткам и недоработкам диссертационной работы Халимовой М.И. можно отнести следующее.

1. Из работы следует, что построенные соискателем диаграммы состояния систем Be-La и Be-Yb характеризуются отсутствием образования в них интерметаллических соединений. Хотя в них ранее другими авторами установлено химическое соединение типа M_2Be_{13} , что следует из литературного обзора самого диссертанта. Как можно объяснить такое расхождение результатов?

2. Оформление литературы полностью не соответствует существующим стандартам.
3. В будущем рекомендуется проводить совместные научно-экспериментальные работы по синтезу металлических сплавов с нашим учреждением с целью ускорения процесса внедрения в производство.

Отметим, что указанные замечания нисколько не снижают достоинства выполненного научного и полезного в практическом отношении исследования. Диссертация и автореферат написаны хорошо, оформлены аккуратно, материал автореферата и опубликованные работы вполне соответствуют содержанию диссертации.

На основании вышеизложенного материала можно заключить, что диссертационная работа Халимовой М.И. представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, которая как по объёму, так и по содержанию, а также по значимости полученных научных результатов и практической ценности, полностью отвечает требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Считаем, что автор диссертации заслуживает присуждения ей искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Халимовой Мавджуды Искандаровны на тему: «Взаимодействие бериллия с элементами периодической таблицы и разработка сплавов с его участием» была заслушана на Научно-техническом совете Государственного научно-экспериментального и производственного учреждения АН Республики Таджикистан.

Протокол № 2 от 15 апреля 2015 г.

Председатель Научно-технического совета,

заведующий опытно-производственной

лабораторией ГНЭ ПУ, к.т.н.

Секретарь Научно-технического совета

Обидов Ф.У.

Исмоилов Р.А.

