

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу

**Кондратьевой Людмилы Александровны**  
«Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{BN}$ ,  $\text{AlN} - \text{TiN}$ ,  $\text{BN} - \text{TiN}$  с применением азидов натрия и галогенных солей», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01,04,17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа Кондратьевой Л.А. посвящена исследованию процессов горения, получению и изучению свойств двойных нитридов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{BN-TiN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ , полученных в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием гексафторалюмината натрия и азидов натрия. Получение керамических порошков нитридных композиций является актуальной проблемой для изготовления материалов с улучшенными характеристиками. К тому же порошки нитридов стали получать относительно недавно, поэтому нитридная керамика в сравнении с оксидной керамикой изучена не достаточно, и изучение ее свойств также актуально. В качестве новизны необходимо отметить экспериментальные результаты по СВС синтезу керамических порошков двойных нитридов, сочетающих необычные свойства отдельных нитридов.

Диссертационная работа построена по классической схеме: введение, литобзор, методики экспериментов, экспериментальные результаты (4 главы) и выводы.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследований, направленной на совершенствование СВС метода и расширение его возможностей в плане синтеза бинарных нитридных порошков. Определены объект и предмет исследования. Сформулирована цель диссертационной работы: разработка научных основ СВС микро- и нанодисперсных порошков выбранных композиций нитридов.

В первой главе представлен аналитический обзор методов получения порошков как отдельных нитридов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$ , так и двухкомпонентных нитридов. Проанализированы процессы, протекающие на различных стадиях СВС, а также проблемы повышения выхода конечного продукта, производительности, снижения температуры в волне горения и фильтрационных затруднений. Обоснована необходимость использования неорганических азидов и прекурсоров-галогенидов азотируемых элементов

(кремния, титана, алюминия и бора). Таким образом в первой главе обоснован выбор метода получения нитридов - СВС с его особенностями.

**Во второй главе** представлены сведения о методиках экспериментов, характеристиках приборов и оборудования, использованного при выполнении диссертационной работы. В режиме СВС – Аз получены двухкомпонентные нитридные композиции: изучен их состав и структурное состояние. Для измерения линейных скоростей и температур в волне горения была использована лабораторная установка СВС-Аз, разработанная в работе. В исследованиях также применялись другие современные приборы и методы: дифрактометр ARL.X-138 и кристаллографическая база данных COD, растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6390A с приставкой для микроанализа Jeol JED-2200 и другие.

**В третьей главе** представлены результаты термодинамических расчетов адиабатических температур в тепловой волне формирования бинарных нитридных композиций. Расчет проведен в предположении об отсутствии рассеяния тепла из зоны химической реакции и с учетом полного превращения реагентов в конечные продукты. При этом в расчетах также учитывалось давление азота, равное 4 МПа. Такие расчеты являются **оригинальными** в понимании механизма протекания СВ-синтеза.

**В четвертой главе** представлены экспериментальные результаты исследования зависимости температуры и скорости синтеза в волне горения выбранных нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ ,  $\text{BN-TiN}$  с использованием азидов натрия и галогенидов азотируемых элементов: кремния, титана, алюминия и бора.

Согласно полученным результатам, увеличение содержания галогенидов азотируемого элемента от 1 до 4 моль в составе исходной смеси в процессе СВС приводит к снижению адиабатической температуры и энтальпии (стр. 327 диссертации). В то же время повышение содержания кремния от 1 до 12 моль сопровождается повышением температуры и скорости горения в процессе СВС. Повышение содержания фторида алюминия с 1 до 4 моль снижает температуру, но не влияет на скорость горения. Необычно поведение алюминия: повышение его содержания с 1 до 4 моль сначала снижает скорость горения, а затем его содержание не влияет на скорость, а температура практически линейно понижалась (стр. 333-335 диссертации).

В таблице 4.1. диссертации приведен фазовый состав СВ-синтеза - отдельных кристаллических фаз. Основные результаты экспериментов в четвертой главе сведены в 24 таблицы диссертации.

**Пятая глава** диссертации посвящена изучению стадийности процессов в условиях увеличения температуры: приведены возможные реакции, которые могут протекать в волне горения. Предполагаемые реакции проиллюстрированы картинками ( рис. 5.1-5.7 диссертации), которые



обозначены автором как «модели». В конце главы также приведены микрофотографии продуктов СВС, на которых нарисованы составы исходных смесей. Необходимо отметить, что только один продукт СВС соответствует нанопroduкту со «средним размером» частиц 70-100нм (таблица 5.2)

**В шестой главе** приведены рекомендации по СВС нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$  и  $\text{BN-TiN}$  из исходных смесей. Определено время синтеза и производительность лабораторной установки. Как **положительный результат** необходимо отметить предложение об утилизации отходов азидной технологии СВС.

В качестве положительной характеристики следует отметить исследование и разработку последовательности: азотируемое простое вещество (Si, Ti, Al, B), галогенид азотируемого простого вещества и азид натрия, исследование СВС (температура, скорость), фазовый состав и структура синтезируемых продуктов, что создает базу для устойчивого развития российского материаловедения. Вместе с этим по работе имеются следующие замечания.

1. Объем материалов диссертации вызывает много вопросов: без приложений – это 401 страница, а с приложениями – 881 стр... Зачем нужно было включать такой объем материала в диссертационную работу?

2. В диссертационной работе и в автореферате отсутствует раздел «Степень разработанности темы», поэтому необходимо ответить на вопрос: что было сделано до работ диссертанта?

3. Пункт 4 раздела «Научная новизна» носит аннотационный характер: необходимо раскрыть сущность «механизмы химических реакций» СВС-Аз нитридных композиций.

4. В разделе «Объект исследования» и по тексту диссертации автор не корректно использует термины «ультрадисперсный порошок и нанопорошок», например, вывод 2 диссертации.

5. Что такое «рациональная система» и каковы критерии рациональности?

6. В работе используется термин «средний размер», но в исследованиях используют: среднеповерхностный, среднечисловой, среднемассовый диаметр и другие. Какой «средний» использовал диссертант и каким образом его определял?

7. С чем связано неравномерное распределение материалов по главам диссертации: с неумением планировать или обусловлено другими причинами?

Представленные выше замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы Кондратьевой Л.А. Диссертационная работа является законченным научным исследованием и соответствует

требованиям, предъявляемым ВАК РФ к работам на соискание ученой степени доктора технических наук.

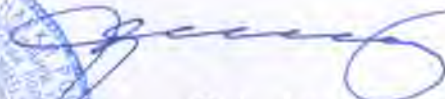
За проведенные исследования и разработку составов смесей для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков нитридных композиций с применением азидов натрия и солей галогенидов **Кондратьева Людмила Александровна** заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Профессор ОЕН ШБИП  
Национального исследовательского  
Томского политехнического университета  
д.ф. – м.н., профессор  
634050, г.Томск, пр.Ленина, 30 НИ ТПУ  
E-mail: ilyin@tpu.ru

  
А.П.Ильин

Подпись Александра Петровича Ильина  
удостоверяю: ученый секретарь НИ ТПУ



  
О.А. Ананьева