

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)

Ленинский проспект, 4, Москва, 119991
Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05
<http://www.misis.ru>
E-mail: kancela@misis.ru
ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749
ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

№ _____
На № _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям,
доктор технических наук, профессор



М. Р. Филонов

2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о научно-практической ценности диссертации

Кондратьевой Людмилы Александровны на тему «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, AlN-BN , AlN-TiN , BN-TiN с применением азида натрия и галоидных солей»

на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности
01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

1 Актуальность темы выполненной работы и ее связь с соответствующими областями науки и народного хозяйства

В настоящее время для современной техники требуются материалы, обладающие малым весом, высокими значениями жаростойкости и жаропрочности, твердости и жесткости, коррозионной стойкости. Такие требования могут удовлетворить только новые конструкционные материалы – керамические и композиционные. Именно керамика является перспективным материалом для авиакосмической и автомобильной техники, машиностроения в целом и металлургии. Однако однофазная керамика может плохо спекаться, плохо обрабатываться, быть слишком хрупкой и т. д. Поэтому существует большое разнообразие композиционных керамических материалов для применения в качестве конструкционных материалов.

Из литературных источников известно, что улучшить механические свойства конструкционной керамики можно путем использования нанодисперсных порошков. Однако из-за склонности нанопорошков к агломерации, низкой уплотняемости получить

высококачественную керамику проблематично. Нанопорошковые композиты могут получать как *ex-situ* механическим смешиванием готовых нанопорошков нитридов, так и *in-situ* образованием наночастиц нитридов за счет химических реакций из прекурсоров порошковой смеси.

Большие перспективы для решения перечисленных проблем открывает применение *in-situ* метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Метод СВС прост в применении и не требует больших энергетических затрат. Однако, композитные порошки, полученные *in-situ* методом классического СВС, не являются наноразмерными.

Для получения наноструктурной керамики представляет интерес метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием порошка азиды натрия в качестве азотирующего реагента и галогенидных солей различного состава (метод СВС-Аз). Известно, что переход от элементных порошков к прекурсорам – химическим соединениям является одним из приемов уменьшения размера синтезируемых порошков в СВС. Использование прекурсоров, с одной стороны, приводит к удешевлению компонентов исходной шихты, а, с другой стороны, азотируемый элемент, входящий в состав галогенидной соли, является очень активным, так как не имеет оксидной пленки. Поэтому перспективно использовать в качестве азотируемого элемента не элементные порошки, а прекурсоры, содержащие в своем составе азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) и аммонийный радикал (NH₄) или щелочной металл (Na, K), а в качестве азотирующего реагента – азид натрия и проведении процесса синтеза систем «галогениды азотируемых элементов Si (Ti, Al, B) - азид натрия» и «азотируемый элемент Si (Ti, Al, B) - галогенид азотируемого элемента Si (Ti, Al, B) - азид натрия» в режиме горения.

Порошки нитридных композиций Si₃N₄-AlN, Si₃N₄-BN, AlN-BN по азидной технологии СВС ранее уже получали, но только по стехиометрическим уравнениям из систем «азотируемый элемент - азид натрия - галогенид азотируемого элемента», где весь азот, содержащийся в азиде натрия и галогениде после их разложения в волне горения, вступает в реакцию с азотируемыми элементами Si, Al, B без выделения в окружающую среду в виде газа. Поэтому, в диссертационной работе был предложен принципиально новый метод получения нанодисперсных нитридных композиций Si₃N₄-TiN, Si₃N₄-AlN, Si₃N₄-BN, AlN-BN, AlN-TiN, BN-TiN – использование в качестве азотируемого элемента не элементного порошка, а прекурсора, позволяющий комплексно решать проблемы синтеза порошков и не требующий для своей реализации дорогостоящего оборудования и исходных наноразмерных реагентов.

Таким образом, исследование и разработка процесса СВС-Аз с использованием галоидных солей азотируемых элементов в качестве основных исходных реагентов для получения нанопорошковых нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, AlN-BN , AlN-TiN , BN-TiN и высокого качества является актуальной задачей, решению которой и посвящена диссертационная работа Кондратьевой Л.А. Системы «галогениды азотируемых элементов – азид натрия» как объекты исследования для получения нанодисперсных нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, AlN-BN , AlN-TiN , BN-TiN в процессе горения являются новыми, ранее не изучались, и в этом отношении представляют научный интерес.

2 Новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что по азидной технологии СВС были получены микро- и наноразмерные порошковые нитридные композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, BN-TiN без побочных продуктов и нитридные композиции, в составе которых содержится галоидная соль Na_3AlF_6 и кремний: $\text{AlN-BN-Na}_3\text{AlF}_6$, $\text{AlN-TiN-Na}_3\text{AlF}_6$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$.

Показано, что для получения порошковых нитридных композиций высокой степени чистоты и нанодисперсного размера, необходимо использовать в качестве исходных реагентов комплексные галоидные соли азотируемых элементов, которые в процессе СВС разлагаются на активный азотируемый элемент, щелочной металл и газообразные продукты, препятствующие в дальнейшем взаимодействию частиц синтезированного продукта между собой.

Получены новые экспериментальные данные и построены закономерности горения азидных систем СВС и синтеза микро- и наноразмерных нитридных композиций.

Выполнены комплексные исследования морфологии и фазового состава порошковых синтезированных продуктов, показывающие как исходный состав смесей влияет на фазовый состав и структуру целевых продуктов синтеза.

Установлены физико-химические процессы, сопровождающие процесс азотирования и определяющие фазовый состав и структурообразование синтезируемых продуктов.

Построены химические модели процессов нитридообразования композиций из рациональных систем по азидной технологии СВС.

Новыми являются результаты исследований структурообразования конечных продуктов, синтезированных из систем «элемент - азид натрия - галогенид» и «галогениды элементов – азид натрия». Установлено, что конечный продукт, синтезированный в

режиме СВС-Аз из рациональных систем, состоящих их крупных агломератных частиц исходных компонентов размером более 10 мкм, после синтеза состоял из субмикрористаллических равноосных, сферических, пластинчатых и волокнистых частиц, размер которых в среднем равен 150-250 нм.

3 Научная и практическая значимость полученных автором результатов диссертационной работы

Доказана принципиальная возможность применения для синтеза нитридных композиций в режиме горения рациональных систем, состоящих только из азидов натрия и прекурсоров Si, Ti, Al и B в виде галоидных солей азотируемых элементов.

Экспериментально установлены оптимальные режимы синтеза нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, BN-TiN с заданным химическим составом и нанодисперсной структурой и режимы синтеза композиций, в составе которых содержится галоидная соль Na_3AlF_6 и Si: $\text{AlN-BN-Na}_3\text{AlF}_6$, $\text{AlN-TiN-Na}_3\text{AlF}_6$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$.

Научная ценность работы заключается в том, что в ходе экспериментальных исследований выявлены закономерности, характеризующие влияние исходных составов шихт на морфологию, размеры и фазовый состав конечного продукта.

Предложенные модели химической стадийности образования нитридных композиций из систем «элемент - азид натрия - галогенид» и «галогениды элементов – азид натрия» служат дополнением к разработанным ранее механизмам химической стадийности образования нитридов. Они позволяют установить, как и через какие промежуточные продукты в процессе СВС получается целевой продукт.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что результаты исследований и разработанные на их основе рекомендации по организации технологического процесса производства порошковых нитридных композиций на основе нитридов TiN, BN, AlN и Si_3N_4 в оптимальных системах «элемент - азид натрия - галогенид» и «галогениды элементов – азид натрия» использованы для получения композиционных керамических наноструктурных материалов с хорошей обрабатываемостью, меньшей хрупкостью и меньшими температурами при спекании по сравнению с однофазными керамическими материалами из этих нитридов.

На учебно-опытной базе «Петра-Дубрава» Самарского государственного технического университета был организован участок по изготовлению методом СВС-Аз из рациональных смесей микро- и наноразмерные порошки нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, BN-TiN , $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$, $\text{AlN-BN-Na}_3\text{AlF}_6$, $\text{AlN-TiN-Na}_3\text{AlF}_6$.

Результаты научных исследований получения нитридных композиций BN-TiN, AlN-BN-Na₃AlF₆ и Si₃N₄-TiN были использованы в проекте «Исследование закономерностей и условий образования микро- и нанопорошков нитридных композиций в режиме горения», проводившемся при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Также полученные по технологии СВС-Аз порошки нитридных композиций были использованы в качестве катализаторов деоксигенации возобновляемого органического сырья с целью получения моторных топлив. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс СамГТУ и использованы при подготовке учебных пособий и учебно-методических материалов для проведения занятий. Научная и практическая ценность диссертационной работы подтверждена актами внедрения и использования материалов диссертационной работы.

4 Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты диссертационной работы Кондратьевой Л.А. можно рекомендовать к использованию в учреждениях Российской академии наук, проводящих исследования и разработки процессов СВС (Институт структурной макрокинетики и материаловедения РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Московская область; Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, г. Томск; Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск; Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, г. Новосибирск; Институт химической кинетики и горения имени В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск) и в Вузах (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва; ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», г. Самара; ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» г. Пермь; ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск и др.) при подготовке бакалавров и магистров.

По теме диссертации Кондратьевой Л.А. опубликовано 170 работ, включая 18 статей в журналах, входящих в список ВАК Российской Федерации, 8 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus. Количество и уровень публикаций Кондратьевой Л.А. соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Результаты, представленные в диссертационной работе, прошли апробацию на конференциях различного уровня. Кроме того, результаты исследований были представлены в отчетах НИР по государственным заданиям, проектам РФФИ и госконтрактам.

Диссертация Кондратьевой Л.А. состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованных источников и приложений.

Во введении к диссертации обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи работы, представлены новизна результатов и их практическая и теоретическая значимость, сформулированы защищаемые положения. Приводятся сведения об апробации работы и публикациях, структуре и объеме диссертации.

В главе 1 представлен литературный обзор по теме диссертации: рассмотрены различные технологии получения, свойства и области применения наноразмерных порошков нитридов Si_3N_4 , TiN , AlN , BN и нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, AlN-BN , AlN-TiN , BN-TiN . Описан процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, как основной процесс получения ультрадисперсных и нанопорошков нитридных композиций. Показана эффективность использования неорганических азидов и прекурсоров - галоидных солей азотируемых элементов, в процессах СВС.

В главе 2 приведены сведения о методиках, приборах и оборудовании, предназначенных для получения и исследования синтезированного конечного продукта. Дана характеристика исходного сырья и материалов, используемых для синтеза. Произведен выбор систем, предназначенных для синтеза композиций и проведен расчёт содержания компонентов исходных смесей и теоретического содержания азота в нитридных композициях.

В главе 3 представлены термодинамические расчеты адиабатических температур образования нитридных композиций, синтезируемых с использованием азидов натрия и галоидных солей, изменение энтальпии в реакции, а также состав продуктов реакции. Построены зависимости равновесных концентраций продуктов синтеза от соотношения исходных компонентов в шихте с учетом давления газа 4 МПа. На основании проведенных термодинамических расчетов установлено, что все предложенные системы СВС-Аз способны к самостоятельному горению.

В главе 4 приведены результаты исследований закономерностей горения азидных систем и синтеза нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, AlN-BN , AlN-TiN и BN-TiN из систем «галогениды азотируемых элементов (Si, Ti, Al, B) – азид натрия» и «азотируемый элемент (Si, Ti, Al, B) – галогенид азотируемого элемента (Si, Ti, Al, B) – азид натрия». Исследовано влияние соотношения исходных компонентов в системе на температуру и скорость горения, кислотно-щелочной баланс, фазовый и количественный состав, размеры и морфологию синтезированного конечного продукта. Построены

графические зависимости. Определены рациональные системы синтеза порошковых нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, BN-TiN без побочных продуктов и синтеза нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$, AlN-BN , AlN-TiN с побочными компонентами (галоидная соль алюминия и кремний).

В главе 5 установлены закономерности химических превращений и стадийность фазообразования нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, AlN-BN , AlN-TiN и BN-TiN . Представлены модели химической стадийности получения нитридных композиций и схемы структурообразования и изменения морфологии исходных реагентов (металлов, неметаллов, галоидных солей, азида натрия) рациональных систем при получении конечного продукта по технологии СВС-Аз.

В главе 6 рекомендована технологическая схема получения чистых нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, BN-TiN и нитридных композиций с побочным продуктом (Na_3AlF_6 и Si) в своем составе $\text{AlN-BN-Na}_3\text{AlF}_6$, $\text{AlN-TiN-Na}_3\text{AlF}_6$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Si}$. Рассчитаны нормы времени технологического процесса для наработки опытных партий порошков нитридных композиций из рациональных систем. Рассмотрены отходы азидной технологии СВС и их утилизация.

В заключении сформированы основные результаты, полученные в данной работе. **Список литературы** содержит 484 источника.

В приложениях приведены результаты расчета количества исходных компонентов в системах, результаты термодинамических расчетов, зависимости экспериментальной температуры и скорости горения систем, дифрактограммы и морфология частиц продуктов синтеза, схемы структурообразования и модели химической стадийности получения нитридных композиций из рациональных систем, акты внедрения и использования материалов диссертационной работы.

Диссертация изложена на 881 странице (включая приложение на 480 страницах).

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов, заключений и рекомендаций, приводимых в диссертации Кондратьевой Л.А., подтверждается большим объемом полученных экспериментальных данных, применением современного оборудования, использованием аттестованных методов и методик, а также сопоставлением экспериментальных результатов с литературными данными.

5 Замечания по диссертационной работе

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В тексте часто встречается словосочетание «рациональные системы», но не дано определение данного термина.

2. В диссертационной работе приводятся значения средних размеров частиц синтезируемых порошков, но в главе 2 не описана методика определения среднего размера.

3. В главе 4 (и приложении П.72) установлены системы для получения нитридных композиций. Видно, что получаемые конечные продукты, представляют собой нитридные композиции, содержащие в своем составе около 20 % побочных веществ - Na_3AlF_6 и Si. При этом не ясно с чем связано такое большое содержание побочных продуктов и зачем нужны нитридные композиции с высокой концентрацией галогенида?

4. В главе 4 нет объяснения отсутствия фазы бора или соединений с бором на рентгенограммах продуктов (приложения 89, 93, 94), синтезированных из систем, в составе которых присутствовала галоидная соль KBF_4 .

5. В главе 4 в таблице 4.19 указывается, что система « $x\text{Na}_3\text{AlF}_6+y\text{Ti}+z\text{NaN}_3$ » при повышенном количестве титана в исходной шихте не способна к иницированию процесса горения. Автор не объясняет причины такого влияния титана.

6. В главе 5 при описании стадийности химических превращений нитридных композиций не представлены дифрактограммы продукта после закалки.

7. В заключении диссертационной работы в качестве первых трех выводов приводятся общие констатирующие факты, не содержащие конкретных результатов исследований.

8. Автор привел большое количество выводов, некоторые из которых можно объединить.

6 Заключение

Указанные замечания не снижают ценности и значимости диссертационной работы. Диссертационная работа Кондратьевой Л.А. является законченным исследованием, выполнена на высоком научном уровне, хорошо оформлена, выводы по работе обоснованы и аргументированы, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Кондратьевой Л.А. является научно-квалификационной работой и содержит новые обоснованные технические решения, внедрение которых внесет существенный вклад в развитие экономики страны в сфере разработки композиционных керамических наноструктурных материалов для машиностроения и других отраслей промышленности. По объему полученных результатов и научной значимости диссертация Кондратьевой Л.А. соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Российской Федерации (Постановление

Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Кондратьева Людмила Александровна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Кондратьевой Л.А. на объединенном семинаре кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) и Научно-учебного центра СВС МИСиС-ИСМАН (НУЦ СВС) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет» МИСиС» (протокол № 10 от «27» июня 2018 г.).

Заведующий кафедрой ПМиФП,

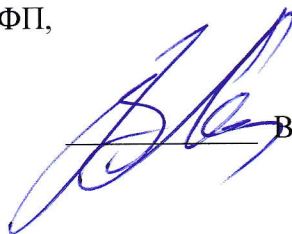
Директор НУЦ СВС,

доктор технических наук, профессор  Евгений Александрович Левашов

Ученый секретарь кафедры ПМиФП,

Доцент кафедры ПМиФП,

кандидат технических наук



Владимир Юрьевич Лопатин

Ученый секретарь НУЦ СВС,

Ведущий научный сотрудник НУЦ СВС,

Доцент кафедры ПМиФП,

кандидат технических наук



Виктория Владимировна Курбаткина

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4

Тел.: 7 (495) 638-45-00, Факс: 7 (499) 236-52-98, E-mail: levashov@shs.misis.ru

ПОДПИСЬ  ЗАВЕРЯЮ
Проректор по безопасности
и общим вопросам
НИТУ «МИСиС»  Исаев

