

ОТЗЫВ

официального оппонента

по диссертации Беловой Галины Сергеевны «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических нитридно-карбидных высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азидов натрия и галоидных солей», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Актуальность диссертационного исследования.

Нитрид кремния (Si_3N_4), нитрид алюминия (AlN), нитрид титана (TiN) и карбид кремния (SiC) относятся к числу признанных передовых и наиболее распространенных керамических материалов. Данные материалы обладают свойствами, которые полезны для многочисленных и разнообразных применений. Но однофазная керамика из отдельных тугоплавких соединений может плохо спекаться, плохо обрабатываться, быть слишком хрупкой, иметь большой коэффициент трения и т. д., поэтому разрабатывается и применяется композиционная керамика из нескольких фаз (компонентов). Материалы на основе композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC могут объединять превосходные свойства двух керамических материалов в одной структуре. Кроме того, известно, что чем мельче структура керамических материалов, тем выше могут быть их свойства, поэтому созданию наноструктурных керамик уделяется в последние годы особое внимание. В связи с этим методы получения высокодисперсных (наноразмерных и субмикронных) керамических порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с размером частиц менее 1 мкм привлекают в настоящее время большое внимание материаловедов.

Эти порошковые композиции можно создавать как *ex-situ* методами механического смешивания готовых порошков нитридов и карбида кремния, так и *in-situ* методами одновременного химического синтеза целевой смеси порошков. Однако готовые высокодисперсные порошки, особенно нанопорошки, практически невозможно механически смешать до однородной смеси, так как они склонны к образованию прочных агломератов частиц, которые не разрушаются при смешивании. Поэтому более однородные смеси образуются *in-situ* методами одновременного химического синтеза порошков целевой смеси. Одним из перспективных *in-situ* процессов является ресурсосберегающий процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза самых разнообразных тугоплавких соединений, в том числе нитридов и карбидов, который идет за счет собственного тепловыделения горения в простом малогабаритном оборудовании и занимает мало времени. Процесс СВС привлекателен не только своей простотой и экономичностью, но он также предоставляет большие возможности по регулированию дисперсности и структуры синтезируемых керамических порошков, доведению их до наноразмерного уровня, образованию однородной смеси порошков.

Диссертационная работа Г.С. Беловой посвящена исследованию закономерностей перспективного одностадийного способа получения *in-situ* методом азидного СВС высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с использованием элементарных порошков (Si , Al , Ti , C) и активирующих добавок – галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F , а также исследование

возможности применения синтезированных высокодисперсных композиций в качестве эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующей фазы в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах с повышенными свойствами.

Таким образом, актуальность темы диссертационного исследования Г.С. Беловой, а также цели и задачи, поставленные в диссертации, не вызывают сомнения.

Диссертация построена по классической общепринятой схеме и состоит из введения, 6 глав, каждая из которых оканчивается выводами, заключения, списка использованных источников и приложения.

Во введении к работе отражена актуальность диссертационного исследования, из которой логически выведена цель диссертационного исследования, проведена очень подробная декомпозиция сформулированной цели на решаемые задачи, отражена научная новизна, практическая значимость и реализация результатов работы, выносимые на защиту положения.

Первая глава содержит подробный анализ научной литературы с результатами исследований структуры, физико-химических свойств и существующих методов получения нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC , а также их областей применения.

Во второй главе представлены характеристики исходных компонентов и обоснован расчёт соотношения исходных компонентов в составе смесей. Для проведения исследования обоснованы составы исходных смесей реагентов и составлены сорок пять соответствующих стехиометрических уравнений реакций азидного СВС указанных порошковых композиций с заданными молярными соотношениями в них нитридной и карбидной фаз: 1:1, 1:2, 1:4, 2:1, 4:1. Также в этой главе представлены методики проведения экспериментов по синтезу композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC , описаны использованные приборная и аналитическая база для исследования процесса горения исходных смесей компонентов, методики исследования синтезированных нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз. Приведены методики определения структуры и свойств полученных образцов композитов на основе Al, дисперсно армированных синтезированными керамическими композициями.

В третьей главе диссертации представлены результаты термодинамического анализа образования нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в адиабатическом приближении, на основании которого сделано заключение, что все использованные в работе исходные смеси реагентов способны к самоподдерживающемуся горению с образованием заданного целевого состава композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в конечных продуктах в соответствии со стехиометрическими уравнениями реакций.

В четвертой главе описаны условия проведения экспериментов, а также приведены результаты экспериментальных исследований возможности получения $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC при различном соотношении компонентов исходной реакционной смеси. Таким образом, эта глава является логическим продолжением предыдущей главы, посвященной термодинамическим расчётам. Также в этой главе приведены результаты рентгенофазового, микроструктурного и энергодисперсионного анализа продуктов горения.

При исследовании фазового состава продуктов синтеза обнаружено заметное отличие экспериментального фазового состава синтезированных композиций от теоретического состава согласно исходным стехиометрическим уравнениям и результатам

термодинамических расчетов, что объяснено особенностями образования фазы карбида кремния SiC через промежуточный синтез фазы нитрида кремния Si₃N₄ при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота.

Показано, что для Si₃N₄-SiC удается синтезировать композицию по экспериментальному составу с максимальным содержанием фазы SiC, при использовании галоидной соли NH₄F. Результаты РФА продуктов горения шихты «7Si+4C+NaN₃+NH₄F» показывают наличие фаз нитрида кремния двух модификаций (α-Si₃N₄ и β-Si₃N₄), карбида кремния (SiC) и небольшого количества свободного кремния (Si_{св}): Si₃N₄ – 55,8 %, SiC – 41,8 %, Si_{св} – 2,4 %. Такой состав композиции наиболее приближен к теоретическому составу: 46,7% Si₃N₄ + 53,3% SiC.

Композиция AlN-SiC по экспериментальному составу с максимальным содержанием фазы SiC была синтезирована с применением галоидной соли AlF₃. Продукты горения порошковой шихты «4Si+Al+3NaN₃+AlF₃+4C» состоят из четырех фаз: нитрида алюминия (AlN), карбида кремния (SiC), нитрида кремния двух модификаций (α-Si₃N₄ и β-Si₃N₄), а также криолита (Na₃AlF₆): AlN – 13,5 %, SiC – 47,2 %, Si₃N₄ – 34,0 %, Na₃AlF₆ – 5,3 %. Таким образом, синтезированная композиция наиболее близка по составу к ожидаемому теоретическому составу (20,0% AlN – 80,0% SiC) и содержит наибольшее количество карбида кремния.

Использование галоидной соли (NH₄)₂SiF₆ позволило синтезировать композицию TiN-SiC по экспериментальному составу с максимальным содержанием фазы SiC. Так в результате горения шихты «7Si+2Ti+6NaN₃+(NH₄)₂SiF₆+8C» удалось синтезировать продукт, состоящий из пяти фаз: нитрида титана (TiN), карбида кремния (SiC), нитрида кремния двух модификаций (α-Si₃N₄ и β-Si₃N₄) и небольшого количества свободного кремния (Si_{св}): TiN – 24,2 %, SiC – 49,4 %, α-Si₃N₄ – 26,1 %, Si – 0,3 %. Такой состав композиции наиболее приближен к теоретическому составу: 27,9% TiN – 72,1% SiC.

При исследовании морфологии продуктов горения показано, что в большинстве случаев применение процесса азидного СВС с выбранными составами исходных смесей реагентов приводит к получению высокодисперсных композиций порошков в виде частиц равноосной формы размером 100-500 нм и волокон диаметром 50-200 нм.

Полученные высокодисперсные порошки нитридно-карбидных композиций исследовались в качестве модифицирующих и армирующих добавок в алюминиевые сплавы, для чего они вводились в расплавы этих сплавов методом замешивания в твердожидком состоянии расплава. Так удалось ввести и усвоить расплавом до 1 % порошка нитридно-карбидных композиций. При этом удалось увеличить твердость сплава АК7ч на 14,4 % и относительное удлинение в 2 раза при введении композиционного порошка TiN-SiC, предел прочности на 11,4 % при введении Si₃N₄-SiC и плотность на 20,1 % при введении AlN-SiC в сравнении с неармированным матричным сплавом.

В пятой главе рассмотрена последовательность химических стадий образования Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC в процессе СВС-синтеза. В качестве общего механизма образования Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC для каждой смеси автором показано уменьшение изобарно-изотермического потенциала, выделение значительного количества теплоты и дальнейший разогрев смеси, ускоряющий дальнейшее нитридообразование. Объяснено наличие побочной соли водонерастворимого криолита Na₃AlF₆ в конечном продукте азидного СВС AlN-SiC, что значительно отличает экспериментально найденные составы продуктов горения от термодинамически рассчитанных теоретических составов конечных продуктов, в которых отсутствует соль Na₃AlF₆. Такое отличие объяснено тем,

что термодинамический расчет показывает состав продуктов горения при адиабатических, очень высоких температурах реакций, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения.

В шестой главе диссертационного исследования Г.С. Беловой рекомендована технологическая схема процесса получения порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в исследуемых системах по азидной технологии СВС в условиях опытно-промышленного производства. В технологическом процессе получения высокодисперсных нитридно-карбидных композиций рекомендовано использовать для синтеза композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ галоидную соль NH_4F , для синтеза композиции AlN-SiC галоидную соль AlF_3 , для синтеза композиции TiN-SiC галоидную соль $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Технологический процесс получения высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC внедрен в Центре литейных технологий кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» Самарского государственного технического университета для модифицирования алюминиевых сплавов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые исследована возможность применения перспективного одностадийного способа получения in-situ методом азидного СВС высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азидов натрия, элементных порошков кремния, алюминия, титана, сажи и активирующих добавок – галоидных солей азотируемых и карбидизируемых элементов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 , а также NH_4F .

2. Методами термодинамического анализа показана возможность протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза целевых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азидов натрия и галоидных солей.

3. Впервые экспериментально определены зависимости скорости и температуры горения, степени превращения исходных веществ в целевую композицию от соотношения компонентов в исходных смесях.

4. Впервые установлены состав и структура продуктов синтеза при образовании нитридно-карбидной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ из систем « $\alpha\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ », « $\alpha\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-yC}$ », « $\alpha\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-yC}$ »; композиции AlN-SiC из систем « $\alpha\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ », « $\alpha\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-xC}$ », « $\alpha\text{Si-yAl-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-xC}$ » и композиции TiN-SiC из систем « $\alpha\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{TiF}_6\text{-xC}$ », « $\alpha\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ », « $\alpha\text{Si-yTi-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-(x+1)C}$ » в режиме горения. При этом показано и объяснено значительное отличие экспериментального фазового состава синтезированных композиций от теоретического состава согласно исходным стехиометрическим уравнениям и результатам термодинамических расчетов.

5. Исходя из результатов термодинамических расчетов и рентгенофазового анализа промежуточных и конечных продуктов горения, с учетом рассмотрения изобарно-изотермических потенциалов возможных химических реакций, составлена химическая стадийность образования композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в процессе горения и остывания продуктов горения. Дано объяснение отличия теоретического состава продуктов горения согласно термодинамическим расчетам при адиабатической температуре и реального состава остывших продуктов.

6. Впервые исследована возможность применения синтезированных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз в качестве эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующей фазы в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах с повышенными свойствами.

Научная и практическая значимость диссертационного исследования состоит в следующем:

1. Определены оптимальные параметры для одностадийного способа получения *in-situ* методом азидного СВС высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азиды натрия, элементных порошков кремния (Si), алюминия (Al), титана (Ti), сажи (C) и активирующих добавок – галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F .

2. Разработаны рекомендации по организации технологического процесса получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC по азидной технологии СВС в условиях опытно-промышленного производства.

3. Полученные высокодисперсные порошковые нитридно-карбидные композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC могут быть использованы в качестве эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующих фаз в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах.

4. Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» и используются для подготовки бакалавров по направлению 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов и магистров по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Полученные результаты могут быть использованы в различных отраслях для получения методом азидного СВС высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC и керамических изделий на их основе, а также новых, с повышенными свойствами алюмоматричных композиционных материалов, дисперсно армированных керамическими композициями марки СВС-Аз.

Степень достоверности полученных результатов высокая, так как обеспечена использованием современного сертифицированного научно-исследовательского оборудования, выполнением необходимого количества измерений и их сопоставлением с известными результатами других исследований, публикацией результатов в рецензируемых научных журналах. Анализ раздела «апробация работы» показывает, что соискатель достаточно давно (с 2014 года) работает в направлении диссертационного исследования, имеет значительный опыт презентации своих научных результатов на всероссийских и международных профильных конференциях, что указывает на высокую степень апробации результатов исследования. Общее число публикаций включает в себя 31 работу, из них 2 публикации в журналах, индексируемых международными базами данных Scopus и Web of Science, 4 статьи в журналах из перечня ВАК. Таким образом, общее число публикаций является достаточным для полного раскрытия темы исследования и защиты диссертационной работы.

Диссертация Г.С. Беловой по содержанию полностью **соответствует паспорту** научной специальности **1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (технические науки)** по пунктам 4 и 5.

Содержание **автореферата** диссертации полностью отражает содержание диссертационной работы.

Вместе с тем по работе есть несколько **вопросов и замечаний**:

1. В литературном обзоре показано достаточно подробно и много различных методов получения нитридно-карбидных композиций, надо было больше внимания уделить именно методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, полученным ранее конкретным результатам его применения.

2. Также в главе 2 следовало больше привести известных результатов по применению метода азидного СВС для получения различных нитридов и карбида кремния, чтобы обосновать выбор исходных реагентов и уравнений реакций в диссертации.

3. При постановке диссертационного исследования заявлялось, что методом азидного СВС можно получить более однородные и дешевые высокодисперсные нитридно-карбидные композиции, но при проведении исследований вопросы однородности и стоимости синтезированных композиций не рассматривались.

4. В главе 4 на стр. 109 показано, что при увеличении содержания углерода в четыре раза и кремния в два раза в шихте « $6\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ », продукты горения шихты сильно отличаются, они представляют собой смесь субмикронных частиц размером 150-300 нм с намного более крупными частицами микронных размеров до 5 мкм, но объяснения этому не дается.

5. Также в главе 4 не приведено, чем обоснован выбор литейного сплава АК7ч для получения композитов на его основе, дисперсно армированных синтезированными керамическими композициями порошков. Кроме того, отсутствуют данные об теплофизических и электрофизических свойствах полученных композитов, что позволило бы расширить потенциальные области практического применения разработанных автором композитов.


6. В пятой главе в качестве общего механизма образования нитрида алюминия для каждой смеси показано уменьшение изобарно-изотермического потенциала, выделение значительного количества теплоты и дальнейший разогрев смеси, ускоряющий и упрощающий дальнейшее нитридообразование. Проводились ли автором экспериментальные измерения скорости разогрева и максимально достигнутой температуры? Такое относительно простое измерение позволило бы численно подтвердить приведенные автором диссертации теоретические расчёты хотя бы на уровне порядка получаемых величин.

Однако приведенные вопросы и замечания не снижают заметно научной ценности и практической значимости диссертационного исследования. Диссертация Беловой Галины Сергеевны является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных лично автором исследований изложены новые научно-обоснованные подходы в решении важной научно-технической задачи - разработке методов получения высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC и их применения для дисперсного армирования алюмоматричных композиционных материалов.

Считаю, что по актуальности, методическому уровню, научной новизне и практической значимости диссертационная работа полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным пп. 9-14

«Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 11.09.2021), а её автор Белова Галина Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17. «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (технические науки).

Официальный оппонент, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории СВЧ-технологии, профессор отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доктор технических наук (02.00.04 - Физическая химия)



Мостовщиков Андрей Владимирович

14 ноября 2022 г.

634050, Россия, Томская область, г. Томск, пр. Ленина, д. 30,
тел. +7(3822)606166, e-mail: avmost@tpu.ru.

Подпись Андрея Владимировича Мостовщикова
заверяю,
Ученый секретарь ТПУ



Е.А. Кулинич