

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Беловой Галины Сергеевны
«САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ
КЕРАМИЧЕСКИХ НИТРИДНО-КАРБИДНЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ
ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC И TiN - SiC
С ПРИМЕНЕНИЕМ АЗИДА НАТРИЯ И ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества.

Актуальность темы

Диссертационная работа посвящена разработке научных основ азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридно-карбидных нанопорошковых композиций Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC и TiN - SiC . Данные порошки широко используются в разных отраслях промышленности. Однако традиционные способы производства характеризуются большим электропотреблением, сложным оборудованием и не всегда обеспечивают наноразмерность порошков Si_3N_4 , AlN , TiN , SiC и композиций. Использование метода азидного СВС для их получения дает определенные преимущества. Технология СВС-Аз основана на использовании азита натрия в качестве твердого азотирующего реагента и галоидных солей, что обеспечивает невысокие температуры горения и образование большого количества газообразных продуктов, которые препятствуют агломерации образующихся частиц продуктов синтеза и позволяют сохранить их в наноразмерном состоянии. Синтез композиционных нанопорошков осуществляется в одну стадию. Такой подход дает экономическое и технологическое преимущество метода СВС-аз перед традиционными способами получения нитридно-карбидных нанопорошковых композиций.

Таким образом, разработка научных основ азидной технологии получения нанопорошковых нитридно-карбидных композиций Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC и TiN - SiC является актуальной задачей, результаты решения которой имеют научное и прикладное значение.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованных источников из 156 наименований. Диссертация изложена на 209 страницах и содержит 161 рисунок, 11 таблиц и приложений на 6 страницах.

Содержание диссертационной работы

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы. Сформулированы цели работы и задачи, решаемые в процессе исследований. Показана научная новизна и практическая значимость работы. Указаны положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения об апробации работы и публикациях.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертационной работы, в котором показаны механические, электрофизические свойства керамики на

основе композиций Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC и TiN - SiC , области их применения. Рассмотрены методы получения нанопорошков композиций и керамики на их основе. Подробно изложены особенности и преимущество азидной СВС технологии.

Во второй главе обоснован выбор исходных компонентов шихты которые бы обеспечивали синтез наночастиц нитридно-карбидных композиций Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC и TiN - SiC в режиме СВС-Аз с разным соотношением фаз нитрид : карбид. Показаны результаты расчета соотношения компонентов исходных систем осуществленные с помощью программы «Stehio». Показаны характеристики исходных компонентов шихты и материалы используемые при проведении экспериментов. Подробно рассмотрена методика проведения синтеза и измерения температур горения исследуемых систем. Представлены сведения о методах, приборах и оборудовании, предназначенных для изучения продуктов синтеза.

В третьей главе проведен термодинамический анализ возможности образования композиций Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC и TiN - SiC в режиме СВС. Рассчитан состав равновесных продуктов синтеза, адиабатические температуры горения и объем, занимаемый газообразными продуктами в зависимости от состава исходной шихты, а также величины давления равновесных газообразных продуктов. Для термодинамических расчетов использовалась программа «Thermo».

Установлено, что для системы Si_3N_4 - SiC для трех вариантов синтеза основным параметром который влияет на температуру горения и соответственно фазовый состав нитрида кремния является содержание кремния в шихте. Содержание углерода в исходных смесях от 1 до 4 моль, практически не влияет на температуру горения. Наибольший диапазон температур горения (1894-2741) достигается при использовании в качестве солевой добавки гесафторсиликата аммония- $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Термодинамический анализ горения систем, предназначенных для синтеза композиций AlN - SiC , показал, что с увеличением содержания алюминия в шихте температура горения для всех вариантов систем возрастает. Увеличение доли кремния и углерода в шихте ведет к снижению температуры горения. Термодинамический анализ показал, что продукты горения всех систем, содержат необходимые целевые фазы: нитрид алюминия (AlN) и карбид кремния (SiC).

Термодинамический анализ горения систем, предназначенных для синтеза композиции TiN - SiC , показал, что основным компонентом который влияет на температуру горения является титан. Температурный диапазон синтеза позволяет получить необходимые целевые фазы: нитрид титана (TiN) и карбид кремния (SiC).

По результатам расчетов с применением компьютерной программы «Thermo» показано, что для всех составленных уравнений реакций возможно получение указанных композиций в режиме горения.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований влияния соотношения исходных компонентов шихты на температуру и скорость горения СВС-систем. Показано, что измеренная температура синтеза согласуется с результатами термодинамических расчетов.

Представлены результаты рентгенофазового анализа и морфологии частиц композиций после отмывки продуктов синтеза в воде. Показаны составы полученных композиций. Определено, что при синтезе композиций Si_3N_4 - SiC происходит неполное реагирование компонентов, помимо целевых продуктов в композициях присутствуют свободный кремний, углерод, до 5%масс. В системе AlN - SiC помимо основных компонентов в композициях присутствуют свободный кремний, углерод, криолит. При синтезе композиций в системе TiN - SiC составы композиций значительно отличаются от теоретически рассчитанных. Помимо нитрида титана вместо карбида кремния преимущественно образуется нитрид кремния, а содержание карбида кремния значительно ниже расчетного.

Эксперименты показали, что состав продуктов синтеза может значительно отличаться от теоретического количества определенного термодинамическими расчетами и содержать непрореагировавшие компоненты шихты. Причиной такого несоответствия могут быть дисперсность исходных компонентов, сильное газовыделение в процессе синтеза, а также механизм образования карбида кремния.

Таким образом, несмотря на положительные результаты теоретического термодинамического анализа, рассмотренное экспериментальное применение метода азидного СВС не позволило синтезировать целевые композиции порошков в чистом виде, без побочной фазы нитрида кремния двух модификаций (α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4). Но впервые экспериментально показана возможность применения горения для синтеза композиций высокодисперсных наноразмерных и субмикронных керамических порошков TiN - Si_3N_4 и TiN - Si_3N_4 - SiC с размером частиц менее 500 нм при сравнительно малом содержании примеси свободного кремния (менее 1,4%). В анализе экспериментальных результатов, автором даны рекомендации, по увеличению содержания карбида кремния и уменьшению содержания нитрида кремния в конечном продукте горения.

Синтезированные композиции Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC и TiN - SiC были опробованы для получения алюмоматричных нанокомпозитов Al - Si_3N_4 - SiC , Al - AlN - SiC и Al - TiN - SiC методом замешивания высокодисперсных порошковых в твердожидкий расплав матричного сплава АК7ч. Максимальное усвоение армирующих частиц составило не более 1 масс.% каждой порошковой композиции от массы твердожидкого расплава АК7ч. Микроструктура литого композиционного алюминиевого сплава АК7ч+1% нитридно-карбидными композициями имеет более мелкое зерно, в отличие от чистого сплава АК7ч. Наиболее мелкое зерно наблюдается в сплаве при введении 1% композиционного порошка Si_3N_4 - SiC . Введение нанокомпозитов в состав сплава АК7ч позволило улучшить механические свойства данного материала на 11-14%.

В пятой главе рассмотрена химическая стадийность образования целевых композиций Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC и TiN - SiC на основе результатов термодинамических расчетов и с учетом рассмотрения изобарно-изотермических потенциалов возможных химических реакций. Изучение стадийности процесса и расчет энергии Гиббса позволил объяснить причину содержания карбида кремния в композициях ниже расчетного. Установлено, что образование карбида кремния по реакции $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$

маловероятно во всем диапазоне температур. Показано образование нитрида кремния по реакции $\text{Si} + 4\text{NH}_3 = \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{H}_2$ сопровождается наибольшим уменьшением изобарно-изотермического потенциала и выделением значительного количества теплоты, что увеличивает температуру системы и инициирует реакции образования нитридов титана, кремния и алюминия. Синтез карбида кремния осуществляется при температуре выше 1900°C когда происходит диссоциация нитрида кремния по реакции $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{C} = 2\text{SiC} + \text{N}_2$.

В шестой главе даны рекомендации по организации технологического процесса CBC-Аз для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с использованием опытно-промышленной установки, включающей реактор CBC-Аз объемом 19,4 литра. Представлены нормы времени технологического процесса CBC-Аз для композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в условиях опытно-промышленного производства. Таким образом, в случае практического применения процесса CBC-Аз для получения максимального содержания карбида кремния в композициях 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы обеспечена использованием современного сертифицированного научно-исследовательского оборудования, большим объемом полученных экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность результатов подтверждается их публикациями в рецензируемых научных журналах.

Основные результаты диссертационной работы в достаточной степени апробированы, неоднократно докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных мероприятиях. По результатам работы опубликовано 31 печатная работа, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах из Перечня ВАК и 2 публикации в изданиях, индексируемых в базах данных WoS и Scopus.

Научная новизна работы заключается в исследовании возможности применения перспективного одностадийного способа получения методом азидного CBC высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азида натрия, элементных порошков кремния, алюминия, титана, сажи и активирующих добавок и галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 , NH_4F . Впервые установлены закономерности образования нитридно-карбидных композиций в режиме горения. Впервые исследована возможность применения синтезированных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки CBC-Аз в качестве армирующей фазы для модификации алюминиевых сплавов.

Практическая значимость работы заключается в разработке научных и технологических основ получения нитридно-карбидные композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC методом CBC-Аз, которые могут быть использованы в качестве

эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующих фаз в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах.

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебные процессы Самарского государственного технического университета и Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева».

Замечания по диссертационной работе

1. стр. 64. приведен химический состав порошка кремния, но не указан такой важный параметр как размер частиц и удельная поверхность, которые существенно влияют на полноту реагирования кремния и углерода;

2. стр. 64. Почему для экспериментов использован порошок алюминия марки ПА-4, который имеет размер частиц до 150мкм. Известно, что для получения высокодисперсных композиций предпочтительней использовать высокодисперсные порошки исходного сырья. Например, порошок алюминия марки АСД-1 или АСД-4;

3. В экспериментальной части сказано, что начальное давление азота 4 МПа, но не показаны величины максимального давления в реакторе при горении смесей разного состава. Это важный технологический параметр, от которого зависит загрузка реактора и производительность процесса.

4. Стр. 82. для композиции AlN-SiC в рис.3.4 и таблице 3.4 в заголовках указана система « $yAl-NaN_3-(NH_4)2SiF_6-(x+1)C$ » - не показан кремний.

5. Из рентгенограммы, рис. 4.23, видно, что в композиции преобладает фаза кремния. На рис. 4.24 видна оплавленная частица размером 7-8мкм, видимо кремния, но в описании указывается, что содержание свободного кремния 0,3%, по результатам энергодисперсионного анализа свободного кремния нет, а оплавленная частица представлена как карбид кремния.

6. В диссертации не указано как автор определял содержание свободного кремния и углерода в продуктах синтеза, а также массовое содержание карбида кремния и нитрида кремния.

7. По результатам термодинамических расчетов адиабатических температур и результатам измерения температур горения для шихты состава « $xSi-NaN_3-(NH_4)_2SiF_6-yC$ » композиции Si_3N_4-SiC автором показано, что с увеличением содержания кремния в шихте температура горения возрастает от 1649°C до 2458°C. Однако, из рентгенограмм рис. 4.11, 4.20, 4.23 следует, что с увеличением количества кремния в шихте и соответственно ростом температуры горения, в продукте синтеза возрастает содержание низкотемпературной альфа фазы нитрида кремния. Что противоречит современным научным знаниям по этой теме.

8. При описании морфологии частиц, размеры частиц указанные в тексте не всегда соответствует размерам частиц видимых на фотографиях, например: Стр. 101, рис 4.10 в тексте указано, что продукты горения преимущественно состоят из субмикронных частиц волокнистой и равноосной формы размером 100-300нм, однако на фотографии видны в основном частицы равноосной формы размером от 1 до 5мкм.

9. Очень неудобная нумерация рисунков. Автор в начале параграфа пишет, например: «На рисунках 4.55-4.69 представлены результаты исследований продуктов

горения». Далее по тексту нет ни одной ссылки на рисунки. При чтении диссертации приходится разбираться, к какому рисунку относится читаемый текст. Часть рисунков стоят перед их описанием.

10. Диссертационная работа посвящена синтезу высокодисперсных композиционных порошков. Однако в диссертации не приводятся такие параметры порошков, которые характеризуют дисперсность, как удельная поверхность и распределение частиц по размерам.

Заключение

Указанные замечания не снижают общей ценности диссертационной работы Беловой Г.С. Работа выполнена на достаточно высоком научном уровне, содержит новые научные знания, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Беловой Галины Сергеевны «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических нитридно-карбидных высокодисперсных порошковых композиций Si_3N_4 - SiC , AlN - SiC и TiN - SiC с применением азода натрия и галоидных солей», представляет собой самостоятельное законченное исследование. Работа соответствует научной специальности 1.3.17 Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества и отвечает критериям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г, а ее 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.

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник лаборатории СВС
Института структурной макрокинетики и
проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
РАН, кандидат технических наук
(1.3.17 – Химическая физика,
горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества).

Закоржевский
Владимир Вячеславович

142432 Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна д.8.

Тел. 8(49652)46-244. Email: zakvl@ism.ac.ru

8 ноября 2022г.

Подпись в.н.с. ИСМАН Закоржевского В.В. подтверждаю.

Зам директора ИСМАН, по научной работе к.т.н.



Сайков
Иван Владимирович