

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Шоломовой Анны Владимировны
**«Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
высокодисперсного порошка нитрида алюминия с использованием азида
натрия и галоидных солей Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ »**,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 01.03.17 Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Благодаря своим уникальным свойствам (высокая теплопроводность, отличные электроизоляционные характеристики, прочность, термостойкость, способность к металлизации и т.д.) нитрид алюминия получил широкое применение в промышленности: микроэлектроника (корпуса и подложки интегральных схем и др.), авиакосмическая промышленность (теплопроводящие клеи, компаунды, лигатуры для титановых сплавов), металлургия (производство огнеупорных материалов, тиглей, модифицирующие и армирующие добавки в производстве сталей, алюмоматричные композиционные материалы (АМКМ) и т.д.). В настоящее время, существуют различные методы получения нитрида алюминия, прямое азотирование порошка алюминия или карботермическое восстановление и азотирование оксида алюминия, парофазная реакция между аммиаком и хлоридом алюминия с использованием азота в качестве газа-носителя, ионное и плазменно-дуговое испарение. Однако, эти технологии требуют сложного дорогостоящего оборудования, дополнительных технологических операций для очистки порошков от примесей или не позволяют получать порошки нитрида алюминия нужной дисперсности. Поэтому, задача получения высокодисперсного порошка нитрида алюминия, по-прежнему, актуальна.

Диссертационная работа Шоломовой А.В. посвящена исследованию закономерностей получения высокодисперсного порошка нитрида алюминия по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) с участием азидов натрия и галоидных смесей Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. В работе предлагается способ



алюмоматричных композитов Al-AlN и рассмотрены методы ввода порошков нитрида алюминия в расплав алюминия. Технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) успешно применяются для синтеза широкого спектра неорганических соединений, в том числе керамических порошков с заданными структурой и дисперсностью. Технология СВС-Аз характеризуется невысокими температурами горения и образованием большого количества газообразных продуктов, которые позволяют получать высокодисперсные порошковые материалы.

Таким образом, актуальность темы диссертационного исследования Шоломовой А.В., а также цели и задачи, поставленные в диссертации, не вызывают сомнения.

Содержание диссертационной работы

Диссертация Шоломовой А.В. состоит из введения, шести глав, заключения и списка использованных источников из 180 наименований. Диссертация изложена на 184 страницах и содержит 6 приложений.

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлены научная новизна, практическая значимость и реализация работы. Приведены сведения об апробации и достоверности полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит аналитический обзор литературы по теме диссертационной работы. В ней описаны физико-химические свойства и области применения нитрида алюминия. Подробно проанализированы методы получения нитрида алюминия, показаны преимущества и недостатки имеющихся технологий. Особое внимание уделено СВС, как наиболее распространенному процессу получения нитридов. Обосновано использование метода СВС-Аз для получения высокодисперсных порошков нитрида алюминия за счет реализации невысоких температур горения, образования большого количества газообразных продуктов и отсутствия

фильтрационных затруднений. Рассмотрены современные алюмоматричные композиционные материалы и технологии их получения.

Во второй главе обоснован выбор экспериментальных систем, методик, приборов и оборудования для получения и исследования синтезированного нитрида алюминия. Приведены уравнения реакций. Дано подробное описание экспериментальной установки для проведения синтеза в условиях СВС-Аз. Определены методы исследования продуктов синтеза: рентгенофазовый анализ для определения фазового состава, растровая электронная микроскопия для определения морфологии и размера частиц порошка, энергодисперсионный анализ для определения элементного состава. Все изложенные методики позволяют детально и достоверно изучить как процесс синтеза порошков нитрида алюминия, так и структуру и свойства синтезированных порошков.

Описана методика получения дисперсно армированных композитов Al-AlN с использованием синтезированных порошков нитрида алюминия. Приведены методики определения структуры и свойств полученных образцов АМКМ (твердости по Бринеллю, испытания на растяжение).

В третьей главе приведены результаты термодинамического анализа с оценкой возможности реализации СВС процесса в выбранных экспериментальных системах. На основании термодинамических расчетов адиабатических температур и тепловых эффектов реакции синтеза нитрида алюминия, сделан вывод о том, что все предложенные системы СВС-Аз способны к самостоятельному горению. Проанализирован состав продуктов реакции.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований по получению высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошков нитрида алюминия в режиме СВС с использованием алюмосодержащих галоидных солей (Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$) и азиды натрия. Приведены зависимости температуры и скорости горения от содержания алюминия в исходных смесях. Подробно исследованы

микроструктура и фазовый состав продуктов горения. Проведен сравнительный анализ результатов термодинамического расчета и экспериментальных данных. Показано, что наноразмерный порошок AlN в режиме СВС-Аз можно получить только в системах «галогенид-азид натрия», при введении порошка алюминия в состав исходной смеси синтезируется порошок нитрида алюминия с размером частиц 100-400 нм. Установлено, что использование галоидной соли $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ в режиме СВС-Аз позволяет получать субмикронный порошок нитрида алюминия чистотой до 95 масс.%, что значительно выше, по сравнению с солями Na_3AlF_6 и K_3AlF_6 (83,5 масс. % и 44,0 масс. %, соответственно)

В пятой главе предложены модели химической стадийности образования нитрида алюминия при горении составов «алюмосодержащая галоидная соль – азид натрия – алюминий» в режиме СВС-Аз. Построение химической стадийности основывалось на данных рентгенофазового анализа продуктов реакции, полученных в условиях остановки фронта волны горения в интервале температур 600–700°C (закалка). Определено значительное расхождение составов продуктов, полученных экспериментально и рассчитанных при термодинамическом анализе физико-химических процессов, протекающих в волне горения. Объяснено различие результатов термодинамических расчетов и экспериментальных данных по составу продуктов горения.

Шестая глава посвящена получению алюмоматричных композиционных материалов с использованием высокодисперсных порошков нитрида алюминия, синтезированных в режиме СВС-Аз. Продемонстрированы три различных метода ввода порошков AlN в расплав алюминия и его сплавов для получения АМКМ. Исследованы микроструктура, фазовый состав и механические свойства полученных АМКМ. Показано увеличение прочностных характеристик алюминиевых сплавов при введении высокодисперсных порошков нитрида алюминия.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне. Научные положения, выносимые на защиту, выводы и результаты, полученные в работе, определяются большим объемом исследований и надежностью примененных методов и не вызывают сомнений. Выводы диссертации, сделанные на основе анализа полученных экспериментальных данных, являются обоснованными и имеют научную и практическую ценность.

Основные результаты диссертационной работы в достаточной степени апробированы, неоднократно докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных мероприятиях. По результатам работы опубликовано 30 печатных работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus.

Научная новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации

Впервые показана возможность получения высокодисперсного субмикронного порошка нитрида алюминия по азидной технологии СВС с использованием алюмосодержащих галоидных солей: Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Экспериментально определены условия получения субмикронных порошков нитрида алюминия. Проведен сравнительный анализ результатов термодинамических расчетов с экспериментальными данными.

Впервые исследована возможность применения трех различных методов ввода синтезированных порошков нитрида алюминия состава $\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$ в расплав алюминия и его сплавов для получения литых алюмоматричных композитов и определено максимально возможное содержание введенной армирующей фазы AlN для каждого метода. Показано, что синтезированные высокодисперсные порошки нитрида

алюминия могут быть успешно использованы в качестве эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующих фаз для получения дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитов.

Научная и практическая значимость

Результаты данной работы представляют интерес для научных сотрудников, инженеров и технологов, работающих в области материалообразующих процессов горения, металлургии и материаловедения. Созданы научные основы для разработки ресурсосберегающей технологии получения высокодисперсного порошка нитрида алюминия методом СВС-Аз. Полученные результаты могут быть использованы для получения высокодисперсных порошков нитрида алюминия и керамических изделий на их основе, а также новых, с повышенными свойствами алюмоматричных композиционных материалов.

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».

Замечания по диссертационной работе

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований по диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Целью настоящей работы является исследование закономерностей синтеза высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка нитрида алюминия с использованием азиды натрия и галоидных солей Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ для уменьшения содержания побочной соли криолита. Ранее было показано, что добавка фторида алюминия (AlF_3) в исходную смесь порошков в условиях СВС-Аз приводит к синтезу нанопорошка AlN с размером частиц от 70 до 100 нм, но при этом образуется большое количество (до 35 масс. %) побочного продукта Na_3AlF_6 , который является

трудно удаляемым и загрязняет синтезируемый нанопорошок AlN. Проводилось ли сравнение результатов, полученных в данной диссертационной работе, с результатами предыдущих исследований?

2. Плотность литейного композита рассчитывается по формуле (2.17) (стр. 65) с учетом второй фазы композита – карбида титана. Не понятно о какой фазе и каком композите идет речь?
3. В выводах п.4 на странице 128 сказано, о размерах частиц порошка AlN, получаемых при добавлении в исходную смесь 10 и 20 молей Al. Почему отмечены именно эти составы?
4. В работе не приведены традиционные характеристики порошков нитрида алюминия, такие как удельная поверхность, средний размер частиц, распределение частиц по размерам.
5. Не приведены результаты рентгенофазового анализа по оценке содержания нитрида алюминия в полученном АМКМ (рис. 6.5 на стр. 145). Не указано в каких процентах (масс., ат., об.) приведено содержание нитрида алюминия в АМКМ.
6. В диссертации (стр. 14) и в автореферате (стр. 9) в личном вкладе автора говорится о результатах теоретических исследований, полученных автором самостоятельно. О каких исследованиях идет речь?
7. Большое количество опечаток, грамматических и орфографических ошибок, сравнение результатов в различных единицах измерения физических величин, например таблицы 1.2 и 1.3 (стр. 18-19) (кельвин, градус, паскаль, фунт) осложняет восприятие материала диссертационной работы.

Эти замечания не влияют на положительную оценку диссертационной работы. Диссертация выполнена на высоком научном уровне, содержит большое количество новых экспериментальных данных, выводы по результатам работы обоснованы, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Шоломовой А.В. является научно-

квалификационной работой, в которой детально исследованы закономерности синтеза высокодисперсного порошка нитрида алюминия методом СВС-Аз и предложены варианты использования синтезированных порошков нитрида алюминия для получения алюмоматричных композиционных материалов. Результаты данной работы вносят заметный вклад в развитие отрасли знаний по применению процессов горения для получения материалов с заданными структурой и свойствами. По объему полученных результатов и научной значимости диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а её автор, Шоломова Анна Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17 Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Старший научный сотрудник
Лаборатории квантовых кристаллов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института физики твердого
тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук
(ИФТТ РАН),
кандидат физико-математических наук

Камынина
Ольга Константиновна

Специальность, по которой защищена кандидатская диссертация:
01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

142432, г. Черноголовка, Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2,
ИФТТ РАН; тел. +7 916 547 08 59 e-mail: kok@issp.ac.ru

Я, Камынина Ольга Константиновна, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела А.В. Шоломовой.

19 ноября 2021 года

 Камынина Ольга Константиновна

Подпись Камыниной О.К. заверяю
Ученый секретарь ИФТТ РАН, к.ф.-м.н.



А.Н. Терещенко