

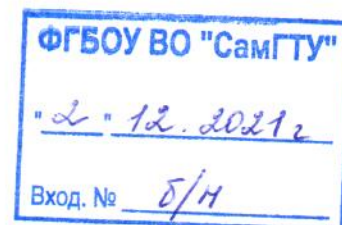
ОТЗЫВ

официального оппонента

по диссертации Шоломовой Анны Владимировны «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсного порошка нитрида алюминия с использованием азидов натрия и галоидных солей Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ », представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационное исследование Анны Владимировны Шоломовой посвящено решению актуальной научной задачи: получению высокодисперсного порошка нитрида алюминия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием азидов натрия и добавок галоидных солей. Также актуальными являются исследование и разработка практических методов синтеза алюмоматричных нанокompозитов Al-AlN как по причине высокой стоимости армирующего порошка AlN, так и из-за отсутствия эффективных методов ввода нитрида алюминия в расплав алюминия для получения композита с максимальной прочностью. Особый интерес представляет исследование возможности применения процесса СВС-синтеза для получения таких композитов вследствие высокого тепловыделения при горении, высоких скоростей горения, применения относительно недорогих реактивов и простого оборудования. Диссертационное исследование А.В. Шоломовой посвящено исследованию закономерностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка AlN с использованием азидов натрия и алюмосодержащих галоидных солей Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, которые не использовались ранее, для уменьшения содержания побочной соли криолита в конечном продукте синтеза, а также исследованию возможности применения различных методов ввода синтезированных высокодисперсных порошков AlN в расплав алюминия для получения дисперсно армированных композитов Al-AlN с максимальным содержанием армирующей фазы AlN.

Таким образом, актуальность темы диссертационного исследования А.В. Шоломовой, 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 структуры, физико-химических свойств и анализа существующих методов получения нитрида алюминия, областей применения нитрида алюминия.

Во **второй главе** представлены характеристики исходных компонентов и обоснован расчёт соотношения исходных компонентов в составе смесей. Также в этой главе представлены методики проведения экспериментов по синтезу нитрида алюминия, описаны использованные приборная и аналитическая база для СВС-синтеза AlN, а также методики исследования полученных продуктов: нитрида алюминия и дисперсно-армированных композитов на его основе.

В **третьей главе** диссертации представлен термодинамический анализ образования нитрида алюминия в процессе СВС-синтеза в адиабатическом приближении, на основании которого сделано заключение, что все использованные в работе смеси способны к самоподдерживающемуся горению с образованием нитрида алюминия в конечных продуктах.

В **четвертой главе** описаны условия проведения экспериментов, а также приведены результаты экспериментальных исследований возможности получения нитрида алюминия 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 сгорания.

В **пятой главе** рассмотрена последовательность химических стадий образования нитрида алюминия в процессе СВС-синтеза. В качестве общего механизма образования нитрида алюминия для каждой смеси автором показано уменьшение изобарно-изотермического потенциала, выделение значительного количества теплоты и дальнейший разогрев смеси, ускоряющий дальнейшее нитридообразование

Шестая глава диссертационного исследования А.В. Шоломовой посвящена получению алюмоматричных композитов с применением синтезированных ею образцов нанопорошка нитрида алюминия с помощью различных методов: «нанопорошковой псевдолигатуры», «композиционной лигатуры», «твёрдо-жидкий расплав».

В заключении сформулированы в виде выводов общие экспериментальные и теоретические закономерности, установленные в диссертационном исследовании.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые для получения высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка нитрида алюминия по азидной технологии СВС использованы три алюмосодержащие галоидные соли Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, которые не использовались для этого ранее.
2. Проведены термодинамические расчеты адиабатических температур и состава продуктов реакций азидного СВС, показавшие, что при использовании всех трех галоидных солей исходные порошковые смеси способны к самостоятельному горению с образованием целевого продукта – нитрида алюминия.
3. Экспериментально установлено, что при использовании галоидных солей Na_3AlF_6 и $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ порошок AlN синтезируется в наноразмерном виде (менее 100 нм) только в двойных системах «алюмосодержащий галогенид – азид натрия», то есть в отсутствие энергетической добавки порошка алюминия в исходной смеси порошков. Однако в этом случае промытые продукты горения содержат большое количество (от одной до двух третей по массе) примеси водонерастворимой соли криолита Na_3AlF_6 .
4. Установлено, что при добавлении порошка Al в исходную смесь «алюмосодержащий галогенид – азид натрия – алюминий» температуры горения и скорости горения увеличиваются, содержание примеси Na_3AlF_6 в продуктах горения уменьшается, но размер синтезируемых при этом частиц AlN существенно возрастает, в результате чего синтезируемый порошок нитрида алюминия переходит из категории наноразмерного в категорию субмикронного с размером частиц от 100 до 400 нм.
5. Выявлено значительное отличие найденных экспериментально составов продуктов горения, содержащих примесь соли криолита Na_3AlF_6 , от теоретических составов согласно термодинамическому расчету, в которых отсутствует соль Na_3AlF_6 . При рассмотрении химической стадийности процесса СВС-Аз это отличие объяснено тем, что термодинамический анализ показывает состав продуктов горения при адиабатической температуре

горения, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения.

6. Впервые исследована возможность применения трех различных методов ввода синтезированных нанопорошков нитрида алюминия состава $\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$ в расплав алюминия и его сплавов для получения алюмоматричных композитов и определено максимально возможное содержание введенной армирующей фазы AlN в случае каждого метода. Показано, что соль криолита Na_3AlF_6 выполняет при вводе в расплав функцию флюса, удаляется из расплава и в конечный состав алюмоматричного композита не входит, не загрязняя его.

Научная и практическая значимость диссертационного исследования состоит в следующем:

1. Определены параметры процесса и характеристики продукта азидного СВС при использовании трех новых алюмосодержащих галоидных солей Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ для получения высокодисперсного порошка нитрида алюминия из различных исходных смесей порошков.

2. Определены условия самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанопорошка нитрида алюминия (в смеси с криолитом), стоимость которого может быть в несколько раз меньше стоимости представленного на рынке нанопорошка нитрида алюминия плазмохимического синтеза.

3. Установлено, что использование галоидной соли $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ с энергетической добавкой алюминия в азидном СВС позволяет получать субмикронный порошок нитрида алюминия чистотой до 95 масс. %, что значительно лучше, чем в случае использования солей Na_3AlF_6 и K_3AlF_6 (83,5 масс. % и 44,0 масс. %, соответственно).

4. Продемонстрировано применение трех различных методов ввода синтезированных нанопорошков нитрида алюминия состава $\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$ в расплав алюминия и его сплавов для получения алюмоматричных композитов и установлено максимально возможное содержание введенной армирующей фазы AlN в случае каждого метода: 0,035 масс. % при использовании нанопорошковой псевдолигатуры $\text{Cu-4\%(AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$; 1,0 масс. % при использовании композиционной лигатуры, полученной сплавлением флюса $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2$ с нанопорошком $(\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$; 4,0 масс. % при введении $\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$ в расплав в твердотопливном состоянии.

5. Показано, что алюмоматричные композиты, армированные наночастицами нитрида алюминия марки СВС-Аз, имеют повышенные значения механических свойств (твердости, прочности и пластичности), в

связи с чем синтезированные высокодисперсные порошки нитрида алюминия могут быть успешно использованы в качестве эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующих фаз в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах.

6. 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 порошков нитрида алюминия и керамических изделий на их основе, а также новых, с повышенными свойствами алюмоматричных композиционных материалов, дисперсно армированных нитридом алюминия 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 2011 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. Также во введении отражён личный вклад соискателя, который является определяющим: основные теоретические и экспериментальные результаты исследования получены автором самостоятельно, автор принимал личное участие в обсуждении идей, выполнении расчётов и экспериментов, обработке материалов и их последующем опубликовании. Общее число публикаций включает в себя 30 работ, из них 2 публикации в журналах, индексируемых международными базами данных Scopus и Web of Science, 2 статьи в журналах из перечня ВАК. Таким образом, общее число публикаций является достаточным для полного раскрытия темы исследования и защиты диссертационной работы.

Диссертация А.В. Шоломовой по содержанию полностью **соответствует паспорту** научной специальности 1.3.17. (01.04.17) Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (технические науки) по пунктам 7 и 8.

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

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

1. Возможно ли каким-то образом выделить чистый нитрид алюминия из смеси конечных продуктов горения, содержащих гексафторалюминат натрия, фторид натрия, нитрид натрия, остаточный алюминий?
2. По результатам анализа приведенных данных в четвертой главе автором диссертации сделан первый вывод о том, что наноразмерный нитрид алюминия образуется только в системах «галогенид-азид натрия» в отсутствие энергетической добавки порошка алюминия в исходной смеси. С чем это может быть связано?
3. При этом из содержания четвертой главы следует, что в случае двойной системы «гексафторалюминат калия-азид натрия», то есть при использовании соли K_3AlF_6 , образуется не наноразмерный, а субмикронный нитрид алюминия, однако в заключении диссертации, в третьем выводе написано: «установлено, что при использовании каждой из трех галоидных солей порошок AlN синтезируется в наноразмерном виде ... в двойных смесях «алюмосодержащий галогенид – азид натрия».
4. 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.
5. К сожалению, в шестой главе отсутствуют данные об теплофизических и электрофизических свойствах полученных сплавов, вместе с тем исследование подобных характеристик позволило бы расширить потенциальные области практического применения разработанных автором композитов.

Приведенные вопросы и замечания не снижают научной ценности и практической значимости диссертационного исследования. Диссертация Шоломовой Анны Владимировны 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 высокодисперсного наноразмерного и субмикронного нитрида алюминия и его 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 Шоломова Анна Владимировна 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 Инженерной школы ядерных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доктор технических наук (02.00.04 - Физическая химия)

Мостовщиков Андрей Владимирович



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

Я, Мостовщиков Андрей Владимирович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела А.В. Шоломовой.

Мостовщиков Андрей Владимирович

23 ноября 2021 года

Подпись А.В. Мостовщикова заверяю.

Ученый секретарь

Томского политехнического университета

Е.А. Кулинич

