



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

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

Ленинский проспект, 4; стр. 1, Москва, 119049

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

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям,
доктор технических наук, профессор

М. Р. Филонов



« 09 » / 11 / 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Беловой Галины Сергеевны
по теме: «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
галогенидных 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 исследования

Диссертационная работа посвящена исследованию и разработке научных основ азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза высокодисперсных (наноразмерных и субмикронных) нитридно-карбидных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC , которые перспективны для использования в высокотемпературных керамических и металлокерамических материалах конструкционного назначения, износостойких деталях, в абразивных и режущих инструментах, микроэлектронике, высокомошной электронике и катализе.

Известные технологии получения нитрида кремния, нитрида алюминия, нитрида титана и карбида кремния (печной способ, плазмохимический синтез, электровзрыв алюминиевой проволоки, термическая деструкция карбосилана и др.) характеризуются большим электропотреблением, сложным оборудованием и не всегда обеспечивают наноразмерность порошков Si_3N_4 , AlN , TiN , SiC и тем более нанопорошковых композиций. Основные недостатки известных технологий могут быть устранены с использованием процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который идет за счет собственного тепловыделения горения в простом малогабаритном

оборудовании и занимает мало времени, в том числе в таком его варианте как азидный СВС или СВС-Аз. Технология СВС-Аз основана на использовании азида 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 в одну стадию в объеме композита в результате применения простого экономичного in-situ процесса важен как с технической точки зрения получения равномерной смеси наноразмерных компонентов, что практически недостижимо при механическом смешивании нанопорошковых компонентов, так и с экономической точки зрения вследствие значительно меньшей стоимости порошков прекурсоров по сравнению с высокой стоимостью готовых нанопорошков, используемых при механическом смешивании композиций.

В связи с этим не вызывает сомнения актуальность и практическая значимость диссертационной работы Г.С. Беловой, цель которой заключается в исследовании закономерностей перспективного одностадийного способа получения in-situ методом азидного СВС высокодисперсных (наноразмерных и субмикронных) порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с использованием элементных 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 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в качестве эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующей фазы в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах с повышенными свойствами.

Научная новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что 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 азида 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 . Методами термодинамического анализа исследована возможность протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме горения и образования целевых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и

TiN-SiC. Экспериментально установлено, 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. Определен фазовый состав нитридно-карбидных порошковых композиций, синтезированных в экспериментах при сжигании смесей исходных реагентов в соответствии со стехиометрическими уравнениями и установлено, что экспериментальный фазовый состав значительно отличается от теоретического фазового состава меньшим содержанием или даже полным отсутствием фазы SiC, присутствием фазы Si₃N₄ в составе всех трех композиций, наличием примеси свободного кремния. Отличие экспериментального фазового состава синтезированных композиций от теоретического состава объяснено особенностями образования фазы SiC через промежуточный синтез фазы Si₃N₄ при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота. Составлена химическая стадийность образования композиций Si₃N₄-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.

Практическая значимость полученных автором результатов диссертационной работы

Определены оптимальные параметры для одностадийного способа получения in-situ методом азидного СВС высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций Si₃N₄-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 (NH₄)₂SiF₆, Na₂SiF₆, (NH₄)₂TiF₆, AlF₃ и NH₄F. Разработаны практические рекомендации по организации технологического процесса производства высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC методом азидного СВС в условиях универсальной опытно-промышленной установки СВС-Аз. Показано, что полученные высокодисперсные порошковые нитридно-карбидные композиции могут быть использованы в качестве эффективных модификаторов литейных алюминиевых сплавов и армирующих фаз в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах.

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».

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты, представленные в диссертационной работе Беловой Г.С., могут быть использованы в различных отраслях промышленности для получения методом азидного СВС высокодисперсных наноразмерных и субмикронных 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 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз.

Публикации и апробация основных положений работы

Основные результаты диссертации достаточно полно изложены в 31 печатной работе, в том числе 2 публикациях в ведущих научных журналах из баз данных WoS и Scopus и 4 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК. Основные положения работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на конференциях различного уровня.

Содержание 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.

Во введении к диссертации обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость проведенных исследований. Представлены сведения об апробации и достоверности полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, а также дана краткая характеристика диссертационной работы.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертационной работы. Изложены физико-химические свойства, методы получения и области применения высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Проанализированы преимущества и недостатки известных технологий получения этих композиций. Более детально рассмотрен классический процесс СВС как основной процесс получения нитридно-карбидных композиций. Показана целесообразность и актуальность использования в процессах СВС твердых азотсодержащих соединений, в частности, азидов натрия и галоидных солей (СВС-Аз), для получения

высокодисперсных наноразмерных и субмикронных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC за счет реализации невысоких температур горения, образования большого количества газообразных продуктов и отсутствия фильтрационных затруднений.

Во второй главе представлен выбор систем реагентов, предназначенных для синтеза высокодисперсных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с соотношением целевых фаз нитрид : карбид = 1:1; 1:2; 1:4; 2:1; 4:1. Приведены основные характеристики исходных компонентов. Выбраны методики, приборы и оборудование, предназначенные для синтеза и исследования синтезированных нитридно-карбидных композиций.

Выбраны исходные компоненты, методы и оборудование для изготовления литых алюмоматричных композитов, дисперсно армированных высокодисперсными порошковыми композициями $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз. Приведены методики определения структуры и свойств полученных образцов композитов на основе Al.

В третьей главе представлены результаты термодинамического анализа возможности реализации процесса азидного СВС и образования целевых продуктов – нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в режиме горения в исследуемых системах. Установлено, что для всех выбранных смесей при 4 МПа давления азота в реакторе наблюдается теоретический выход композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в полном соответствии со стехиометрическими уравнениями и заданными молярными соотношениями нитридной и карбидной фаз. В выбранных исходных смесях адиабатическая температура горения систем повышается, а энтальпия реакции снижается для композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC при увеличении содержания кремния, алюминия и титана соответственно.

Отмечено, что результаты термодинамических расчетов необходимо учитывать при исследовании основных закономерностей горения и синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC из азидных систем СВС, определении оптимальных условий синтеза и разработке технологического процесса их получения по азидной технологии СВС.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований закономерностей горения азидных систем и синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC .

Определены зависимости температуры и скорости горения от состава исходных смесей реагентов по всем стехиометрическим уравнениям реакций и показано, что экспериментально найденные зависимости параметров горения от

соотношения исходных компонентов находятся в удовлетворительном соответствии с теоретическими результатами термодинамических расчетов.

Установлено, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при горении систем « $\text{Si-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ ». Показано, что после водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) с преимущественным содержанием $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, карбида кремния ($\beta\text{-SiC}$) в количестве от 1,6 до 41,8 % и незначительного количества свободного кремния (Si), не превышающего 5,7 %. В большинстве случаев полученная композиция $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) волокон и равноосных частиц. Показано, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию AlN-SiC при горении систем « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6$ », « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-C}$ », « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F-C}$ ». В результате водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида алюминия (AlN), карбида кремния (SiC) в количестве от 7,9 до 47,2 %, нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$). В « $\text{Si-Al-NaN}_3\text{-AlF}_3\text{-C}$ » в продуктах реакций образуется криолит (Na_3AlF_6). В большинстве случаев полученная композиция AlN-SiC представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) частиц сферической формы и волокон. Установлено, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию TiN-SiC при горении систем « $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{TiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ », « $\text{Si-Ti-NaN}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-C}$ ». Показано, что после водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида титана (TiN), карбида кремния (SiC) в количестве от 4,0 до 49,4 %, нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$). В большинстве случаев полученная композиция TiN-SiC представляет собой смесь субмикронных (0,1-0,5 мкм) частиц равноосной формы и волокон.

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. Определен фазовый состав нитридно-карбидных порошковых композиций, синтезированных в экспериментах при сжигании смесей исходных реагентов в соответствии со стехиометрическими уравнениями и установлено, что экспериментальный фазовый состав значительно отличается от теоретического фазового состава.

Такое отличие объяснено особенностями образования фазы SiC через промежуточный синтез фазы Si₃N₄ при сжигании смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота. Сформулированы предложения по направлениям проведения дальнейших исследований для приближения экспериментального состава композиций к теоретическому.

Получены результаты исследования изготовления алюмоматричных композитов Al-Si₃N₄-SiC, Al-AlN-SiC и Al-TiN-SiC с использованием ввода синтезированных высокодисперсных порошковых композиций в твердожидкий алюминиевый расплав с высокой вязкостью между температурами солидус и ликвидус. В результате, при вводе синтезированных порошков из расчета 1,0 % Si₃N₄-SiC, 1,0 % AlN-SiC и 1,0 % TiN-SiC в твердожидкий сплав АК7ч удалось увеличить твердость сплава на 14,4 %, относительное удлинение в 2 раза при введении композиционного порошка TiN-SiC и предел прочности на 11,4 % при введении Si₃N₄-SiC и плотность на 20,1 % при введении AlN-SiC в сравнении с неармированным матричным сплавом. Получить этим методом композит, содержащий более 1 масс.% Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC, не удалось.

В пятой главе представлена химическая стадийность образования целевых композиции Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC. Рассмотрены возможные реакции, проходящие во фронте горения и приводящие к образованию нитридно-карбидных композиций. Учтены физико-химические особенности каждого из компонентов систем СВС-Аз.

Для синтеза композиции AlN-SiC проведен анализ отличия составов продуктов горения, найденных экспериментально, от теоретических составов продуктов горения согласно термодинамическому расчету, в которых отсутствует побочная соль криолита. Это отличие объяснено тем, что термодинамический анализ показывает составы продуктов горения при адиабатической температуре горения, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения.

В шестой главе разработана технологическая схема процесса получения порошковых композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC в исследуемых системах по азидной технологии СВС в условиях опытно-промышленного производства. Рассчитаны нормы времени технологического процесса для наработки опытных партий порошковых композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC. Общая продолжительность цикла без учета проведения параллельных операций составляет 230 минут для композиций Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC. Опытнo-промышленная установка позволяет проводить два синтеза при односменной работе с выходом высокодисперсных порошковых композиций

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC до 0,5 кг ежедневно с учетом работы одного реактора.

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..

В заключении сформированы общие выводы по результатам, полученным в диссертационной работе.

В приложениях представлены результаты расчета количества исходных компонентов в системах, акты использования материалов диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность результатов работы обеспечена использованием современного сертифицированного научно-исследовательского оборудования, необходимым количеством полученных экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность результатов подтверждается их публикациями в рецензируемых научных журналах.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертационным работам

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертационным работам. Проведен подробный анализ литературных данных, относящихся к теме диссертации, грамотно поставлены цели и задачи исследования. Экспериментальные результаты представлены четко. Работа написана понятным языком и хорошо проиллюстрирована. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу.

Замечания по диссертационной работе

По содержанию диссертационной работы имеются следующие замечания:

1. В разделе «Научная новизна» на странице 13 диссертации приведены слишком детальные пункты 5-7.

2. На странице 14 пункт 9. «Разработаны практические рекомендации по организации технологического процесса производства высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC методом азидного СВС в условиях универсальной опытно-промышленной

установки СВС-Аз» следовало бы привести не в разделе «Научная новизна», а в разделе «Практическая значимость и реализация результатов работы».

3. В главе 2 надо было более подробно и убедительно обосновать выбор исходных компонентов и уравнений реакций для синтеза целевых нитридно-карбидных композиций.

4. В главе 4 экспериментальные исследования проводились только на шихтовых образцах цилиндрической формы диаметром 30 мм с насыпной плотностью исходных смесей при давлении азота в реакторе 4 МПа, и не исследовались образцы других размеров, другой плотности и при других давлениях азота в реакторе.

5. В выводах к главе 4 не отражены результаты исследования параметров горения шихтовых образцов.

6. В главе 5 не представлены конкретные результаты экспериментов по закалке промежуточных продуктов реакций СВС-Аз.

7. В тексте диссертационной работы встречаются опечатки.

Заключение

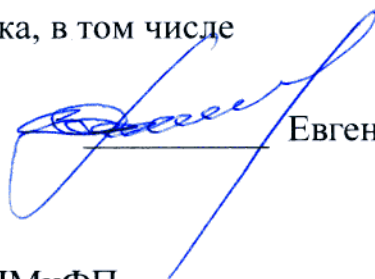
Несмотря на имеющиеся замечания, оценивая диссертацию в целом, можно заключить, что все цели, поставленные в работе, автором успешно решены. Отмеченные недостатки не снижают существенно теоретической и практической значимости результатов исследований, выполненных на высоком научном уровне. Диссертация Г.С. Беловой представляет собой законченное научное исследование, в котором содержится решение задачи по разработке метода азидного СВС высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC и их использования для армирования алюмоматричных композитов, имеющей важное значение для развития химической физики, в том числе физики горения и взрыва, по направлению применения процессов горения для получения керамических и металлокерамических материалов.

По объему полученных результатов и научной значимости диссертационная работа Беловой Г.С. удовлетворяет всем требованиям, в том числе п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества по пунктам 4 и 5, 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.

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Беловой Г.С. на заседании кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (протокол № 5 от «09» 11 2022 г.).

Заведующий кафедрой ПМиФП,
доктор технических наук
(01.04.17 – Химическая физика, в том числе
физика горения и взрыва),
профессор



Евгений Александрович Левашов

Старший преподаватель,
Ученый секретарь кафедры ПМиФП,
кандидат технических наук
(05.16.06 – Порошковая металлургия
и композиционные материалы)



Марина Яковлевна Бычкова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, стр.1
Тел.: 7 (495) 638-45-00, Факс: 7 (499) 236-52-98, E-mail: bychkova@shs.misis.ru



Подпись _____
Завещаю _____
им. начальника _____
Отдела кадров МИСиС

Левашов Е.А., Бычкова М.С.



Кузнецова А.Е.

«09» 11 2022 г.