



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



2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Шоломовой Анны Владимировны
«Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
высокодисперсного порошка нитрида алюминия с использованием азода 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 1.3.17. Химическая физика, горение и взрывы,
физика экстремальных состояний вещества

Актуальность темы исследования

Развитие ряда отраслей промышленности обуславливает необходимость создания керамических материалов, характеризующихся высокой теплопроводностью, хорошими электроизоляционными свойствами, значительной механической прочностью, высокой термической стойкостью и инертностью к агрессивным средам. Одним из наиболее перспективных материалов, отвечающим этим требованиям, является керамика на основе нитрида алюминия. Нитрид алюминия является весьма перспективным материалом в энергетике и микроэлектронике, в металлургии и машиностроении. Керамические изделия из нитрида алюминия получают в большинстве случаев из порошка нитрида алюминия, причем, чем дисперснее исходный порошок AlN, тем лучше свойства керамических изделий. Аналогично и с алюмокерамическими композитами Al-AlN, прочность которых возрастает при сохранении пластичности с уменьшением размера армирующих частиц AlN. Высокодисперсный порошок AlN трудно получить с помощью обычного механического измельчения, поэтому было разработано большое количество химических и физико-химических методов его получения, таких как газофазный синтез, синтез золь-гель методом с восстановителем в

Ф.И.О. автора отзыва
"30" 11.2021
Вход. № 5/4

аммиаке, электрический взрыв алюминиевых проволок, сжигание нанопорошка алюминия в воздухе и др. Однако эти методы характеризуются большим электропотреблением, сложным оборудованием, невысокой производительностью и не используются для промышленного производства высокодисперсного порошка AlN. В связи с этим несомненный интерес представляет метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который идет за счет собственного тепловыделения горения в простом малогабаритном оборудовании и занимает мало времени. Для синтеза высокодисперсных порошков нитридов целесообразно применение такой разновидности СВС как азидный СВС, обозначаемый СВС-Аз и разрабатываемый с 1970 года в СамГТУ, в котором в качестве азотирующего реагента вместо газообразного азота используется неорганический азид натрия NaN_3 , а для химической нейтрализации выделяющегося в процессе горения натрия – галоидные соли. Для процесса СВС-Аз характерны невысокие температуры горения и образование большого количества газообразных продуктов, которые затрудняют слияние первоначальных частиц продуктов синтеза и позволяют сохранить их в высокодисперсном состоянии. Побочными продуктами химических реакций, используемых для получения AlN, являются водорастворимые фториды щелочных металлов (NaF и KF), а также водонерастворимая соль криолита – гексафторалюминат натрия Na_3AlF_6 , которая является трудно удаляемой и загрязняет синтезируемый высокодисперсный порошок AlN. Однако перечисленные побочные соли, в том числе и криолит, являются типичными флюсами для рафинирования и модификации расплавов алюминиевых сплавов и применяются для улучшения смачивания керамических частиц при жидкофазном изготовлении АМКМ.

В связи с этим не вызывает сомнения актуальность и практическая значимость диссертационной работы А.В. Шоломовой, цель которой заключается в исследовании закономерностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка AlN с использованием азода 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 исследование 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.

Для достижения поставленной цели в работе выбраны и обоснованы составы компонентов исходных смесей для реализации процесса азидного СВС нитрида алюминия на основании результатов анализа научно-технической литературы и собственных ранних исследований; проведен термодинамический анализ физико-химических процессов, протекающих при химической реакции высокотемпературного взаимодействия в смесях порошков «алюминий – алюмосодержащая галоидная соль – азид натрия»; экспериментально исследованы закономерности горения и превращения исходных веществ в целевой продукт AlN в

зависимости от соотношения исходных компонентов в смеси; исследованы морфологии и размера частиц, химического и фазового составов синтезированных порошков AlN; исследованы возможности применения различных методов ввода высокодисперсных порошков нитрида алюминия в расплав алюминия и его сплавов для получения дисперсно армированных алюмоматричных композитов.

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

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что 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. 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. Экспериментально установлено, что при использовании галоидных солей 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 . Установлено, что при добавлении порошка Al в исходную двойную смесь 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. 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 оставшихся продуктов горения. Впервые исследована возможность применения трех различных специальных 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.

Практическая значимость полученных автором результатов диссертационной работы

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. 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. 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). 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 $\text{Cu}-4\%(\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6)$; 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 твердожидком состоянии. 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.

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс СамГТУ и используются для подготовки бакалавров и магистров по направлению «Материаловедение и технологии материалов».

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты, представленные в диссертационной работе Шоломовой А.В., могут быть использованы в различных отраслях промышленности для получения методом азидного СВС высокодисперсных наноразмерных и субмикронных 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.

Публикации и апробация основных положений работы

Основные результаты диссертации достаточно полно изложены в 30 печатных работах, в том числе 2 публикациях в ведущих научных журналах из баз данных WoS и Scopus и 2 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 180 наименований. Диссертация изложена на 184 страницах и содержит 99 рисунков, 17 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 строение и разнообразные свойства, методы получения и области применения нитрида алюминия. Проанализированы преимущества и недостатки известных технологий получения нитрида алюминия. Более детально представлен классический процесс СВС как основной процесс получения нитридов. Показана целесообразность и актуальность использования в процессах СВС твердых азотсодержащих соединений, в частности, азода натрия и галоидных солей (СВС-Аз), для получения высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка нитрида алюминия за счет реализации невысоких температур горения, образования большого количества газообразных продуктов и отсутствия фильтрационных затруднений. Представлен анализ литературных данных по существующим способам получения литых композиционных материалов на алюминиевой матрице, показано влияние высокодисперсных армирующих тугоплавких частиц нитрида алюминия на улучшение механических и эксплуатационных свойств матричных алюминиевых сплавов.

В второй главе представлен выбор реагентов для азидного СВС нано- и субмикронного порошка AlN. Выбраны методики, приборы и оборудование, предназначенные для исследования процесса СВС-Аз и анализа синтезированного нитрида алюминия. Приведены основные характеристики исходных компонентов, методы и оборудование для изготовления литых композитов Al-AlN, дисперсно армированных нанопорошком нитрида алюминия марки СВС-Аз, методики анализа структуры и свойств полученных образцов композитов Al-AlN.

В третьей главе представлены результаты термодинамического анализа возможности реализации процесса азидного СВС и образования нитрида алюминия в режиме горения в исследуемых системах. Построены зависимости адиабатических

температур и энталпии продуктов реакции, а также равновесного состава продуктов реакции от содержания алюминия в исходной смеси реагентов (шихте). Получены значения адиабатических температур реакций азидного СВС в пределах от 1130 до 2934 К, что свидетельствует о способности к самостоятельному горению выбранных составов исходных смесей при использовании всех алюмосодержащих галоидных солей Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Равновесный состав продуктов всех реакций показывает полное образование целевого продукта — нитрида алюминия.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований закономерностей горения азидных систем и синтеза нитрида алюминия из систем «алюмосодержащий галогенид — азид натрия» и систем «алюмосодержащий галогенид — азид натрия — алюминий». Исследовано влияние соотношения исходных компонентов на температуру и скорость горения, кислотно-щелочной баланс, фазовый и количественный состав, размеры и морфологию синтезированного конечного продукта нитрида алюминия. Построены графические зависимости температуры и скорости горения от состава исходных реагентов. Установлено, что порошок AlN синтезируется в наноразмерном виде только в двойных смесях «алюмосодержащий галогенид — азид натрия» без энергетической добавки порошка алюминия. Однако в этом случае промытые продукты горения содержат большое количество примеси водонерастворимой соли криолита Na_3AlF_6 : 61 масс. % при использовании соли $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, 35 масс. % при использовании соли Na_3AlF_6 , 29 масс. % при использовании соли K_3AlF_6 (вместе с примесью 50 масс. % Al_2O_3 в последнем случае, обусловленной наличием этой примеси Al_2O_3 в составе исходной соли K_3AlF_6). При добавлении порошка Al в исходную смесь температуры горения и скорости горения увеличиваются, содержание примеси криолита 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. В ходе эксперимента выявлено, что использование галоидной соли $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ с максимальным содержанием энергетической добавки алюминия в исходной смеси позволяет получать субмикронный порошок нитрида алюминия чистотой 95 масс. %, что значительно лучше, чем при использовании солей Na_3AlF_6 и K_3AlF_6 с максимальным содержанием добавки алюминия, позволяющим синтезировать AlN чистотой 83,5 масс. % и 44,0 масс. %, соответственно.

В пятой главе представлена химическая стадийность образования нитрида алюминия при горении в системах «алюмосодержащая галоидная соль — азид натрия — алюминий» для всех трех алюмосодержащих галоидных солей (Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$). Рассмотрены возможные реакции, проходящие во фронте горения и приводящие к образованию нитрида алюминия и других продуктов горения. Проведен анализ отличия составов продуктов горения, найденных экспериментально, от теоретических составов продуктов горения согласно термодинамическому расчету, в которых отсутствует соль криолита Na_3AlF_6 . Это отличие объяснено тем, что

термодинамический анализ показывает состав продуктов горения при адиабатических температурах горения, при которых криолит не может существовать, так как он разлагается при температурах выше 1000 °C, а рентгенофазовый анализ показывает состав остывших продуктов горения с образованием криолита из высокотемпературных продуктов горения при температурах ниже 1000 °C.

В шестой главе представлены результаты исследования возможности 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 литых алюноматричных композитов и определено максимально возможное содержание введенной армирующей фазы AlN в случае каждого метода: 0,035 масс. % при использовании нанопорошковой псевдолигатуры Cu-4%($\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$); 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 твердожидком состоянии. Выявлено, что полученные литые алюноматричные композиты, армированные наночастицами нитрида алюминия марки СВС-Аз, имеют повышенные значения механических свойств (твердости, прочности при растяжении и относительного удлинения) по сравнению с матричными сплавами соответственно: на 36,0 35,0 и 14,0 % у композита Al-1,2%Cu-0,035%AlN; на 25,0, 44,0 и 53,0 % у композита AMg6+1,0%AlN; на 22,8, 20,0 и 78,8 % у композита AM5-4,0%AlN.

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

В диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В первой главе подробно описаны кристаллическая структура и многие

свойства нитрида алюминия, которые далее в работе нигде не используются.

2. Во второй главе приводится химический состав галоидной соли гексафторалюмината калия K_3AlF_6 с ошибочной ссылкой на ГОСТ 10067-80, который относится к соли калия фтористого кислого $KF \cdot HF$.

3. В четвертой главе при исследовании морфологии и размера частиц конечного продукта, синтезированного из двойной смеси « $K_3AlF_6 + 3NaN_3$ », показано, что частицы этого продукта имеют пластинчатую форму со средним размером 1-3 мкм и толщиной 100-300 нм, то есть не являются наноразмерными. Однако в общем выводе 3 в заключении диссертации допущена неточность, заключающаяся в утверждении, что при использовании каждой из трех галоидных солей порошок AlN синтезируется в наноразмерном виде в двойных смесях «алюмосодержащий галогенид – азид натрия» в отсутствие энергетической добавки порошка алюминия. На самом деле это утверждение справедливо при использовании только двух из трех солей: Na_3AlF_6 и $(NH_4)_3AlF_6$.

4. В шестой главе не представлены микроструктуры полученных литых композитов составов AMg6+0,1%AlN и AMg6+1,0%AlN, а также рентгеновские дифрактограммы композитов этих составов и составов AM5-1,0%AlN и AM5-4,0%AlN.

5. В диссертации не проводились исследования и не обсуждены возможные методы удаления примеси криолита Na_3AlF_6 из целевого продукта – высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка нитрида алюминия.

6. В пункте 2 практической значимости работы утверждается, что стоимость полученного методом азидного СВС с использованием рассмотренных в диссертации галоидных солей нанопорошка нитрида алюминия (в смеси с криолитом) может быть в несколько раз меньше стоимости представленного на рынке нанопорошка нитрида алюминия плазмохимического синтеза, однако доказательств этому не приводится.

7. В тексте диссертационной работы встречаются опечатки.

Заключение

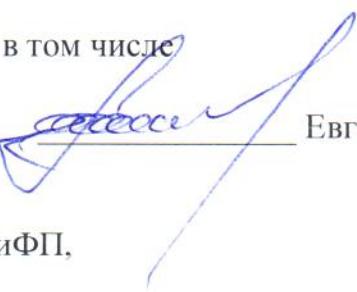
Несмотря на имеющиеся замечания, оценивая диссертацию в целом, можно заключить, что все цели, поставленные в работе, автором успешно решены. Отмеченные недостатки не снижают существенно теоретической и практической значимости результатов исследований, выполненных на высоком научном уровне. Диссертация А.В. Шоломовой представляет собой законченное научное исследование, в котором содержится решение задачи по разработке метода азидного СВС высокодисперсного наноразмерного и субмикронного порошка нитрида алюминия и его 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 Шоломовой А.В. удовлетворяет всем требованиям, в том числе п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Российской Федерации, утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 1.3.17. (01.04.17) Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества по пунктам 7 и 8, а ее 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.

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Шоломовой А.В. на объединенном заседании кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) и Научно-учебного центра СВС МИСиС-ИСМАН (НУЦ СВС) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (протокол № 6 от «16 » ноября 2021 г.).

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

 Евгений Александрович Левашов

Ученый секретарь кафедры ПМиФП,
старший преподаватель,
научный сотрудник НУЦ СВС,
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»

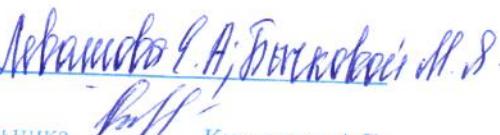
119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, стр.1

Тел.: 7 (495) 638-45-00, Факс: 7 (499) 236-52-98, E-mail: vvkurb@mail.ru



Подпись
заверяю

Зам. начальника
отдела кадров МИСиС

 Кузнецова А.Е.

«17 » 11 2021 г.