

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.377.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 09.12.2022 г. № 6

О присуждении Беловой Галине Сергеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «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 галоидных солей» по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества принята к защите 30 сентября 2022 г. (протокол заседания № 4), диссертационным советом 24.2.377.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, приказ № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Белова Галина Сергеевна, 18 января 1994 года рождения, в 2018 году с отличием окончила очную магистратуру по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», в 2022 году окончила очную аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» по направлению 03.06.01 «Физика и астрономия», образовательная программа «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества». В период подготовки диссертации Белова Г.С. работала в должности аналитика сектора планирования и сопровождения программ развития, а также в должности младшего научного сотрудника научно-исследовательского сектора кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Научный руководитель – Амосов Александр Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», Минобрнауки РФ.

Официальные оппоненты: **Мостовщиков Андрей Владимирович**, д.т.н., старший научный сотрудник Научно-исследовательской лаборатории СВЧ-технологии, профессор Отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования

«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»; **Закоржевский Владимир Вячеславович**, к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории Самораспространяющегося высокотемпературного синтеза федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН).

Ведущая организация – **федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)**, г. Москва, в своем положительном отзыве, утвержденным Филоновым Михаилом Рудольфовичем, д.т.н., профессором, проректором по науке и инновациям, подписанным Левашовым Евгением Александровичем, д.т.н., профессором, заведующим кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий, Бычковой Мариной Яковлевной к.т.н., старшим преподавателем той же кафедры, указала, что 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, установленным Положением о присуждении ученых степеней, 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.

Соискатель имеет 31 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации опубликовано 31 работа, из них 4 в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 в изданиях, индексируемых БД Scopus и WoS. Основные результаты теоретических и экспериментальных исследований, приведенных в диссертационной работе, получены автором самостоятельно. Автор принимал личное участие в обсуждении идей, выполнении термодинамических расчетов, проведении экспериментов, исследовании полученных материалов, обработке и интерпретации полученных результатов, написании статей, докладов. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. Amosov, A.P. Synthesis of Highly Dispersed Powder Ceramic Composition $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ by Combustion of Components in the $\text{Si-C-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F}$ System / A.P. Amosov, G.S. Belova, Yu.V. Titova, D.A. Maidan // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 67, No. 2. – P. 123–130. DOI: 10.1134/S0036023622020024.

2. Титова, Ю.В. Азидный СВС высокодисперсных керамических нитридно-карбидных порошковых композиций TiN-SiC / Ю.В. Титова, А.П. Амосов, Д.А. Майдан, Г.С. Белова, А.Ф. Минеханова // Журнал «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия». – 2022. – Т. 16. № 2. С.22-37.

3. Titova, Yu.V. Physical and Chemical Features of Combustion Synthesis of Na-nopowder Composition AlN-SiC Using Sodium Azide / Yu.V. Titova, A.P. Amosov, D.A. Maidan, G.S. Belova, A.F. Minekhanova // International Conference on Physics and Chemistry of

4. Титова, Ю.В. Получение керамических нанопорошковых композиций по азидной технологии СВС / Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.П. Амосов, Г.С. Белова // *Металлургия машиностроения*, 2019. – № 6. – С. 41-44.

5. Белова, Г.С. Получение нановолокон нитрида кремния по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Г.С. Белова, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, Е.А. Амосов // *Вестник Самарского государственного технического университета. Серия «Технические науки»*. – 2016. – № 3(51). – С. 109-117.

На диссертацию и автореферат поступило 11отзывов:

1. **Отзыв ведущей организации.** Замечания: В разделе «Научная новизна» на стр. 13 диссертации приведены слишком детальные пункты 5-7. На стр. 14 п. 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». В главе 2 надо было более подробно и убедительно обосновать выбор исходных компонентов и уравнений реакций для синтеза целевых нитридно-карбидных композиций. 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. В выводах к главе 4 не отражены результаты исследования параметров горения шихтовых образцов. В главе 5 не представлены конкретные результаты экспериментов по закалке промежуточных продуктов реакций СВС-Аз.

2. **Отзыв официального оппонента, д.т.н. Мостовщикова А.В.** (ФГАОУ ВО НИ «ТПУ», г. Томск). Замечания: В литературном обзоре, надо было больше внимания уделить именно методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, полученным ранее конкретным результатам его применения. В главе 2 следовало больше привести известных результатов по применению метода азидного СВС для получения различных нитридов и карбида кремния, чтобы обосновать выбор исходных реагентов и уравнений реакций в диссертации. При постановке диссертационного исследования заявлялось, что методом азидного СВС можно получить более однородные и дешевые высокодисперсные нитридно-карбидные композиции, но при проведении исследований вопросы однородности и стоимости синтезированных композиций не рассматривались. В главе 4 на стр. 109 показано, что при увеличении содержания углерода в четыре раза и кремния в два раза в шихте « $6\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{Na}_2\text{SiF}_6+4\text{C}$ », продукты горения шихты сильно отличаются, они представляют собой смесь субмикронных частиц размером 150-300 нм с намного более крупными частицами микронных размеров до 5 мкм, но объяснения этому не дается. В главе 4 не приведено, чем обоснован выбор литейного сплава АК7ч для получения композитов на его основе, дисперсно армированных синтезированными керамическими композициями порошков. Отсутствуют данные об теплофизических и электрофизических свойствах полученных композитов, что позволило бы расширить потенциальные области практического применения разработанных автором композитов. Из 5 главы не ясно,

проводились ли автором экспериментальные измерения скорости разогрева и максимально достигнутой температуры.

3. **Отзыв официального оппонента к.т.н. Загоржевского В.В.** (ИСМАН, г.Черноголовка). Замечания: 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. Не совсем понятно, почему для экспериментов использован порошок алюминия марки ПА-4, который имеет размер частиц до 150 мкм. В экспериментальной части сказано, что начальное давление азота 4 МПа, но не показаны величины максимального давления в реакторе при горении смесей разного состава. В диссертации не указано, как автор определял содержание свободного кремния и углерода в продуктах синтеза, а также массовое содержание карбида кремния и нитрида кремния. 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. В диссертации не приводятся такие параметры порошков, которые характеризуют дисперсность, как удельная поверхность и распределение частиц по размерам.

4. **Отзыв д.т.н., профессора, заведующего кафедрой «Технологические машины и оборудование» Кузеева И.Р., к.т.н., доцента той же кафедры Гафаровой В.А.** (ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа). Замечание: Хотелось бы узнать какова доля частиц до 200 нм.

5. **Отзыв к.т.н., доцента кафедры химии и химической технологии Крутского Ю.Л.** (ФГБОУ ВО «НГТУ», г. Новосибирск). Замечание: Предложенная технология получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC заявлена одностадийной, но это правильно только с точки зрения процесса синтеза. Фактически она является многостадийной, поскольку помимо синтеза включает стадии смешения реагентов и в ряде случаев водную промывку продуктов реакции.

6. **Отзыв д.т.н., профессора, заведующего кафедрой «Машиностроение и материаловедение» Алибекова С.Я.** (ФГБОУ ВО «ПГТУ», г. Йошкар-Ола) без замечаний.

7. **Отзыв д.т.н., доцента, профессора кафедры «Технология изделий из пиротехнических и композиционных материалов» Белова Е.Г.** (ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань) Замечание: В автореферате отсутствуют данные о степени превращения реакции синтеза по отношению к расчётным значениям.

8. **Отзыв к.х.н., доцента, доцента кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова Фесик Е.В.** (РТУ МИРЭА, г. Москва). Замечания: В автореферате не приведены значения термодинамических характеристик ни для одной из композиций. В 4 главе представлены результаты экспериментальных исследований закономерностей горения... однако какие закономерности установлены, автор не уточняет. В автореферате автор не приводит механизм реакций, и нигде его не подтверждает.

9. **Отзыв д.физ.-мат.н., профессора, профессора Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова, заведующего лабораторией теплопереноса Стрижака П.А.** (ФГАОУ ВО НИ «ТПУ», г. Томск).

Замечания: В автореферате приведены лишь первичные данные исследований в виде изображений с морфологией и микроструктурой. Необходимы результаты математической обработки первичных данных из экспериментов. Из текста автореферата не понятны границы применимости полученных результатов исследований по объектам, условиям и приложениям.

10. **Отзыв д.т.н., профессора, директора производственного**

внедренческого комплекса прикладных исследований и разработок Ситникова А.А., к.т.н., старшего научного сотрудника ПНИЛ СВС Собачкина А.В. (ФГБОУ ВО «АлтГТУ»). Замечания: Не ясно, на основании чего были выбраны соотношения: 1:1, 1:2, 1:4, 2:1, 4:1. Какое из них является оптимальным для какой конкретно композиции. Как будут меняться указанные свойства при введении всех трех композиций одновременно или при комбинировании ввода синтезированных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC ? В пункте 3 основных результатов и выводов указано, что экспериментально определены зависимости температуры и скорости горения от состава исходных смесей реагентов. Однако в тексте автореферата не приводятся указанные зависимости. 11. Отзыв **к.т.н., начальника цеха порошковой металлургии Захарова Д.А. (АО «Волгабурмаш», г. Самара).** Замечания: Из текста автореферата диссертации не понятно, как при этих улучшениях изменяются другие характеристики сплава, нет ли ухудшения других свойств? Как планируется реализовывать данную технологию в промышленном масштабе, например, при выпуске более 20-50 кг продукта в месяц?

Все отзывы положительные, отмечают актуальность темы диссертации, научную новизну и практическую значимость основных положений работы, соответствие диссертационной работы требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а её автор – Белова Г.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью в области химической физики, горения и взрыва, физики экстремальных состояний вещества, что подтверждается наличием публикаций в научных изданиях в сфере исследования соискателя, способностью определить научную и практическую ценность работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан процесс синтеза трех высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в ресурсосберегающем одностадийном процессе азидного СВС с использованием элементарных порошков кремния (Si), алюминия (Al), титана (Ti), сажи (C) и активирующих добавок – пяти галоидных солей фторидов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F ;

установлены закономерности горения систем и взаимосвязь микроструктурного и фазового состава продуктов синтеза с технологическими параметрами процесса СВС;

исследована возможность применения синтезированных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC марки СВС-Аз в качестве армирующей фазы для модифицирования алюминиевых сплавов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

проведен термодинамический расчет адиабатических температур и состава продуктов реакций для синтеза высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азидов натрия, элементарных порошков и галоидных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, AlF_3 и NH_4F ;

рассчитаны температурные зависимости изменения изобарно-изотермических потенциалов возможных наиболее значимых химических реакций взаимодействия в системах исходных реагентов и промежуточных продуктов смесей;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс существующих традиционных и современных методов исследования, термодинамических расчетов и экспериментальных методик с использованием аналитического подхода, что позволило получить новые научные и практические результаты при анализе высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC ;

изучено влияние соотношения компонентов в исходных смесях на температуру и скорость горения, структурообразование, фазовый и количественный состав продуктов синтеза;

построены модели химической стадийности образования композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в процессе горения и остывания продуктов горения.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны рекомендации по организации технологического процесса получения композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC по азидной технологии СВС в условиях опытно-промышленного производства;

показано применение 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;

представлены предложения по дальнейшему совершенствованию процесса синтеза нитридно-карбидных высокодисперсных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC .

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены на сертифицированном оборудовании с использованием аттестованных методов и методик, с применением современного программного обеспечения;

теория построена на достоверных, экспериментальных данных и согласуется с расчетными результатами;

идея базируется на анализе практики получения отдельно нитридных и карбидного керамических соединений Si_3N_4 , AlN , TiN и SiC методом азидного СВС, позволяющем увеличить дисперсность синтезируемых порошков за счет использования в качестве исходных реагентов не только чистых порошков азотируемых элементов, а галоидных солей, в состав которых входят эти азотируемые элементы, с объединением этих керамических соединений в нитридно-карбидные композиции;

использованы методы сопоставления полученных автором теоретических и экспериментальных результатов между собой и с результатами других авторов, полученными ранее по данной тематике.

Личный вклад соискателя состоит в: анализе литературы, выборе химических реакций и исходных материалов, проведении термодинамического анализа и экспериментальных исследований, участии в исследовании структур и составов.

Обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций выполнялись совместно с соавторами работ и научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Для чего рассчитывали энтальпии образования продуктов реакции? 2. Как измеряли скорости горения? Какие термопары использовались? Какие диаметры термопарной проволоки? 3. Из чего исходили при выборе исходных уравнений?

Соискатель Белова Г.С. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Энтальпии образования продуктов реакций рассчитывали для того, чтобы оценить возможность получения нитридно-карбидных композиций. Для синтеза композиций в режиме горения необходимы химические экзотермические реакции, сопровождающиеся значительным выделением тепла, т.е. значение энтальпии должно быть большое отрицательное. 2. Засекали разницу времени срабатывания термопар. Если они срабатывали через 2 сек, а расстояние между ними 2 см, то скорость горения 1 см/сек. В работе использовались вольфрам-рениевые термопары, отличающиеся составом сваренных проволок. В одной рения 20%, в другой 5%, диаметр 200 мкм. 3. Соотношения в уравнениях химических реакций выбираются, исходя из заданного целевого состава композиции и конкретных областей применения и требований к материалам. Составлены 45 химических уравнений, по 15 для каждой композиции, результаты исследования которых позволяют выбирать наиболее подходящие уравнения для синтеза нужного конечного состава композиции.

На заседании 09 декабря 2022 года диссертационный совет принял решение, присудить Беловой Галине Сергеевне ученую степень кандидата технических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества за решение научной задачи по исследованию и 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 значение для развития химической физики, горения и взрыва, физики экстремальных состояний вещества.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 20, против 0.

Председатель

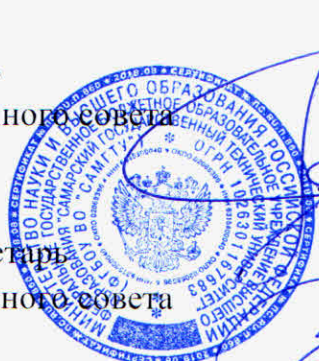
диссертационного совета

24.2.377.01

Ученый секретарь

диссертационного совета

24.2.377.01



Ненашев Максим Владимирович

Майдан Дмитрий Александрович

09 декабря 2022 г.