

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Закоржевского Владимира Вячеславовича
по теме: «Разработка СВС-технологий порошков нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа посвящена разработке СВС-технологий порошков нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе. Порошки нитридов широко используются в разных отраслях промышленности в качестве исходного сырья для производства конструкционной и функциональной керамики, защитных покрытий, работающих в тяжёлых условиях эксплуатации: высокие температуры, агрессивные среды, большие нагрузки. Данные порошковые материалы очень востребованы российской промышленностью, при этом большинство из них в настоящее время приобретаются за границей. В связи с этим весьма актуальным является разработка в качестве импортозамещения новых, отечественных технологий получения порошков тугоплавких неорганических соединений.

Синтез веществ в режиме горения не требует дорогостоящего специального оборудования, имеет низкие энергозатраты, высокую производительность, гибкость производства и простой технологический цикл. СВС-технологии экономически целесообразны при малых объемах производства, поэтому метод СВС очень подходит для развития в России собственной технологической базы получения тугоплавких керамических порошков, в том числе и нитридов. Научные и прикладные результаты, полученные автором, позволяют считать, что СВС-технологии являются не только перспективным, но и уже хорошо зарекомендовавшим себя направлением производства порошков нитридов.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, а также приложений на 11 страницах. Список цитированной литературы состоит из 261 наименования. Объем диссертации составляет 300 страниц. Диссертация содержит 28 таблиц и 184 рисунка.

Основное содержание диссертации

Во введении обосновывается актуальность разработки СВС-технологий в России. Сформулированы цели работы и задачи, решаемые в процессе

исследований. Показана научная новизна и практическая значимость работы. Указаны положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения об апробации работы и публикациях.

Первая глава диссертации посвящена исследованию закономерностей СВС нитрида алюминия. Показано влияние состава шихты, газифицирующихся добавок и начального давления азота на формирование химического, морфологического и фазового состава. Определены оптимальные параметры синтеза для получения порошка нитрида алюминия с низким содержанием примеси кислорода, для получения высокотеплопроводной керамики. Предложен оригинальный механизм синтеза субмикронных частиц нитрида алюминия путем организации горения алюминия в тонких пленках, основанный на способности жидкого алюминия смачивать поверхность нитрида алюминия. Получены порошки с удельной поверхностью до $20 \text{ м}^2/\text{г}$. Показаны результаты исследований по синтезу композиции $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что при синтезе нитрида алюминия с добавкой 5 % масс. оксида иттрия, частично реализуются процессы протекающие при спекании нитрида алюминия с образованием алюминатов иттрия, что позволило снизить содержание примеси кислорода в структуре синтезируемого нитрида алюминия до 0,3 % масс. При спекании композиционных порошков получена керамика с теплопроводностью до $200 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Конечным результатом исследований является разработка СВС-технологий порошков нитрида алюминия и организация опытного производства порошков нитрида алюминия.

Во второй главе изложены результаты исследований закономерностей синтеза альфа фазы нитрида кремния $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Установлено, что основными параметрами, которые влияют на фазовый состав нитрида кремния, являются температура синтеза и содержание примеси кислорода в компонентах шихты. Показано что при использовании классифицированных порошков кремния, можно синтезировать альфа фазу нитрида кремния без применения газифицирующихся добавок. Впервые проведены исследования по влиянию легкоплавких солевых добавок на фазовый состав и морфологию частиц нитрида кремния. Установлено, что при введении в состав шихты 1-3 % масс. NaF или Na_2SiF_6 подавляется газофазный механизм структурообразования, что способствует формированию частиц нитрида кремния равноосной формы. Впервые разработана СВС-технология порошка нитрида кремния с равноосной формой частиц и содержанием альфа фазы 96-98 % масс. Автором проведены исследования по синтезу композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ с использованием классифицированного порошка кремния. Показано, что при использовании компонентов шихты с содержанием примеси кислорода менее 1 % масс. возможно синтезировать композицию $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ с содержанием альфа фазы

до 96 % масс. Впервые разработана СВС-технология композиционного порошка $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$, организовано производство опытных партий.

В третьей главе представлены результаты исследований по азотированию сплава ВнАл-1 с целью синтеза азотсодержащего материала V-Al-N для получения лигатур с повышенным содержанием азота для выплавки высокопрочных титановых сплавов. Изучены основные закономерности синтеза и фазообразования. Определены оптимальные параметры процесса по дисперсности исходного сплава и начальному давлению синтеза. Показано, что в оптимальных условиях можно осуществлять азотирование исходного сплава без использования разбавителя. Впервые разработана СВС технология азотирования сплава ВнАл-1 в промышленном реакторе. Организовано опытное производство объемом до 4000 кг/год. Азотированный сплав ВнАл-1 внедрен в производство на АО «Уралредмет».

Четвертая глава посвящена определению оптимальных технологических параметров синтеза нитрида циркония ZrN. Установлено, что для получения нитрида циркония с содержанием основного вещества более 99 % масс. в качестве исходного сырья необходимо использовать порошок циркония марки ПЦЭ-ЗР, полученный электролитическим способом. По итогам исследований определены оптимальный состав шихты и начальное давление азота, разработана СВС-технология нитрида циркония. Производительность составляет 7 кг/синтез. Для получения порошка нитрида циркония узкой фракции (40-50 мкм) была разработана технология переработки спекшихся продуктов реакции. Порошок прошел успешные испытания на АО «Воткинский завод» г. Воткинск и внедрен в производство.

Пятая глава посвящена получению наноструктурированных и субмикронных порошков нитрида титана TiN. Для снижения температуры горения было предложено использовать добавку хлористого аммония. Показано, что величина удельной поверхности наноструктурированного порошка нитрида титана зависит от морфологии частиц исходного порошка титана и содержания газифицирующейся добавки. В результате исследований были получены наноструктурированные порошки нитрида титана с удельной поверхностью до 80 м²/г. Установлено, что наиболее оптимальное содержание хлористого аммония в шихте составляет 50 % масс. При использовании в шихте порошка титана марки ПТМ получены субмикронные порошки нитрида титана с удельной поверхностью 18,2 м²/г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 32 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базе Web of Science и Scopus, получено 10 патентов РФ. Материалы диссертации докладывались и опубликовались в трудах 22 международных и

российских конференциях. Достаточно большое количество и хорошее качество научных публикаций полностью отражают представленную к защите диссертантом работу.

Достоверность полученных результатов подтверждается большим объемом экспериментальных данных. Использованием современных методов исследования продуктов синтеза и регистрации температур горения. Важным подтверждением достоверности и высокого качества разработанной диссертантом научно-технической продукции является её востребованность у заинтересованных потребителей и организация её серийного производства.

Научная новизна заключается в подробном изучении и установлении закономерностей процессов СВС при горении шихт на основе Al, Si, Zr, Ti, а также сплава V_3Al_2 под давлением азота в промышленном реакторе СВС-30. Изучено влияние газифицирующихся и легкоплавких солевых добавок на морфологию, химический и фазовый состав нитридов алюминия и кремния. Изучено влияние оксидов магния и иттрия на фазовый и морфологический состав композиций $AlN-Y_2O_3$ и $\alpha-Si_3N_4-MgO$. Разработаны научные основы управления морфологией частиц нитридов алюминия и кремния. Изучено влияние температуры синтеза на характеристики синтезируемых нитридов.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке СВС-технологий порошков нитрида алюминия, альфа фазы нитрида кремния, нитрида циркония, нитрида титана, технологии азотирования сплава ВнАл-1 а также СВС-технологий композиционных порошков со спекающей добавкой $AlN-Y_2O_3$ и $\alpha-Si_3N_4-MgO$. По разработанным СВС технологиям в ИСМАН осуществляется производство вышеуказанных порошков нитридов для практического применения по заказам предприятий потребителей. Производимые порошки прошли испытания и внедрены в производство на предприятиях Российской Федерации. Разработана техническая документация на данные порошки в виде технических условий и технологических инструкций.

Проделанная диссертантом работа позволит решить проблемы импортозамещения тугоплавких материалов и отказаться российским предприятиям от импортной продукции, что повысит экономическую независимость России.

Замечания по работе

1. В главе 1 при рассмотрении свойств нитрида алюминия не приведена диаграмма состояния Al-N: если она не построена, то об этом надо сказать.
2. Полезно было бы привести свойства AlN (гл. 1) из современных источников, как, например, для Si_3N_4 (табл.16, с.113).

3. С учётом важности влияния кислорода на свойства синтезируемого вещества и возможности регулирования технологических процессов нужна количественная оценка, содержания кислорода в готовом продукте, например, для нитридов Al (гл. 1) и Ti (гл. 5) в виде оксидных пленок на поверхности и в твердом растворе.

4. В главе 4 на с.236 приведена следующая оценка получаемого нитрида циркония «...Разработана технология получения порошка нитрида циркония фракцией 40-50 мкм, состоящего из монокристаллических частиц... ». Что подразумевается под словами «монокристаллических частиц»? Наверное, это поликристаллические частицы, т.к. наследуют структуру исходных частиц порошка циркония.

Указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Полученные знания и опыт могут быть использованы при разработке СВС-технологий других соединений.

Заключение

Считаю, что диссертационная работа Загоржевского В.В. «Разработка СВС-технологий порошков нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе», представляет собой самостоятельное законченное научное исследование, результаты которого имеют важное народно-хозяйственное значение.

Работа соответствует научной специальности 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» и отвечает критериям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г, а ее автор Загоржевский Владимир Вячеславович заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент,
доктор технических наук,
директор ООО «Метсинтез»



Касимцев Анатолий Владимирович
05.05.2022 г.

Подпись Касимцева А.В. заверяю



О.В. Карницкая
главный бухгалтер
ООО «Метсинтез»

300041, г.Тула, Красноармейский пр-кт, д.25, литера А, оф.206
тел/факс: 4872-25-10-12 e-mail: metsintez@yandex.ru