

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертацию Загоржевского Владимира Вячеславовича
«РАЗРАБОТКА СВС-ТЕХНОЛОГИЙ ПОРОШКОВ
НИТРИДОВ Al, Si, Zr, Ti И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ»,
представленной на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа Загоржевского В.В. на тему «Разработка СВС-технологий порошков нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе» содержит 300 стр. машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения и приложений. Диссертация содержит 184 рисунка, 28 таблиц, список литературы из 262 наименований.

Актуальность темы. Диссертационная работа Загоржевского В.В. посвящена актуальной теме исследования процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков нитридов алюминия, кремния, циркония и титана и разработке СВС-технологий композиций на их основе. Материалы на основе нитридов Al, Si, Zr, Ti широко востребованы современной промышленностью. Оригинальность работы состоит в том, что впервые синтез горением таких композиций исследован с применением опытно-промышленного СВС реактора объемом 30 литров. Масштабирование процессов СВС в настоящее время мало изучено. В частности, практически отсутствуют данные о процессах фильтрационного горения в таких установках. Поэтому изучение процессов твердопламенного горения в СВС установках большого объема и использование результатов таких исследований для создания опытно-промышленных технологий нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе является весьма актуальной. Значительная часть исследований посвящена синтезу порошков нитридов алюминия и кремния. Эти соединения наиболее востребованы в настоящее время отечественной высокотехнологичной индустрией, в том числе по программе импортозамещения.

Научная новизна работы. В диссертационной работе Загоржевского В.В. впервые исследованы закономерности фильтрационного горения порошков Al, Si, Zr, Ti и смесей на их основе в опытно-промышленном реакторе СВС объёмом 30 литров при давлении азота до 20 МПа. Полученные результаты исследований были и использованы для создания СВС технологий порошков нитридов и различных композиций на их основе.

В частности, при азотировании смесей на основе порошков кремния показано, что морфологией частиц нитрида кремния и фазовым составом продуктов горения можно управлять введением в состав исходной шихты различных веществ, плавящихся или газифицирующих в волне горения.

Доказано, что изменением в исходной шихте содержания примесного кислорода возможно регулирование температуры фазового $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в нитриде кремния и увеличение выхода целевой фазы.

Впервые продемонстрирована принципиальная возможность твердофазного синтеза горением фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ без использования легкоплавких и газифицирующих добавок.

При азотировании смесей на основе порошков алюминия показано, что образование субмикронных частиц нитрида алюминия возможно при выборе оптимального соотношения компонентов шихты и формировании в зоне прогрева пленок алюминия на поверхности частиц нитрида в результате плавления алюминия в зоне прогрева и капиллярного растекания расплава. Обнаружено, что поверхностный кислород в процессе СВ синтеза нитрида алюминия внедряется в ее кристаллическую структуру

Показано, что введением в шихту (Al+AlN) 1-2 %масс. NH_4F можно очистить кристаллическую решетку AlN и снизить содержание кислорода в порошке до 0,2-0,3 %масс. Такая очистка происходит в результате взаимодействия оксидной пленки с фторидом удалением газообразных продуктов реакции из зоны горения.

Установлено, что при введении в состав смеси (Al+AlN) оксида Y_2O_3 происходит образование алюминатов иттрия, что способствует частичной очистке кристаллической решетки AlN от растворенного кислорода.

Впервые исследованы закономерности горения интерметаллидного сплава V_3Al_2 в азоте. Изучено влияние размера частиц исходного порошка, давления азота и разбавления конечным продуктом на степень азотирования сплава. Показано, что продукты синтеза состоят из нитридов алюминия и ванадия AlN, VN и V_2N . При этом количественное их соотношение сильно зависит от условий горения.

Достоверность полученных диссертантом результатов обеспечена использованием как традиционных, испытанных временем методов исследования СВС процессов, так и новых подходов. Кроме того, необходимый уровень степени достоверности результатов исследования достигнут комплексным подходом к решению сформулированных в диссертации задач. В частности, для измерения температур и скоростей горения применен трудоемкий, но адекватный поставленным задачам термодатный метод. Для изучения сырьевых материалов и продуктов синтеза были использованы практически весь набор известных методов: рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, химический анализ, метод БЭТ, лазерная гранулометрия частиц и др.

В работе Загоржевского гармонично сочетаются глубокие фундаментальные исследования закономерностей и механизма фильтрационного горения смесей металлов и сплавов с различными функциональными добавками в азоте с широкой практической реализацией результатов научных изысканий.

Диссертационная работа В.В. Загоржевского имеет ярко выраженную технологическую направленность. Результатом ее выполнения стало создание ряда новых материалов и опытно-промышленных технологий. Большинство внедренных в промышленность способов синтеза порошков нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе защищены патентами РФ.

Научные положения, выносимые диссертантом на защиту, а также выводы и рекомендации, сформулированные по завершении работы, полностью обоснованы материалами, приведенными в работе.

Результаты диссертационной работы В.В. Закоржевского достаточно полно изложены в научных публикациях. Они опубликованы в 32 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК.

Основные положения работы широко обсуждены на многочисленных научных форумах в России и за рубежом.

Содержание и структура автореферата соответствуют содержанию диссертации.

Наряду с несомненными достоинствами диссертации, по работе есть некоторые замечания.

Например, на стр. 27 указано, что «...наибольшее значение удельной поверхности получено при минимальном содержании алюминия в шихте при температуре горения $T_{гор}=1477\text{ }^{\circ}\text{C}$ ». Такая точность измерения температуры горения вызывает сомнения без указания точности ее определения. Также см. на стр. 31: «Температура горения составила 1617°C » и др.

Нет объяснения экстремальной зависимости на рис. 4 (стр. 30). Не вполне понятно, как увеличение концентрации в шихте алюминия при одинаковом количестве газифицирующих добавок может привести к возникновению фильтрационных затруднений.

На рис. 17, стр. 47 приведена зависимость скорости горения смеси порошков $\text{AlN}+\text{Al}$ от ее пористости. Из текста описания этого рисунка нет однозначного понимания того, как достигалась различная плотность шихты при постоянстве других параметров процесса.

На рис. 18, стр. 49 приведены зависимости температуры и скорости горения шихты от содержания в ней алюминия. Шихта содержит в сумме 6 % NH_4Cl и NH_4F . Третьим компонентом смеси, видимо, является нитрид алюминия. При этом отмечено, что пористость шихты во всех случаях одинакова и равна 76%. Так как не приведены данные по дисперсности

ингредиентов смеси не вполне понятна причина возникновения фильтрационных затруднений при росте количества алюминия в смеси свыше 45 %.

В работе много данных по содержанию азота в продуктах синтеза. Известно, что определение экстремально больших концентраций азота, типичных для композиций с нитридами кремния и алюминия, представляет определенную трудность. Из данных, приведенных в работе, следует, что количества азота в продуктах горения определены с высокой точностью. Вместе с тем в работе отсутствует информация о методике определения азота в материалах (также как и кислорода) кроме фразы «...использованы...методы химического анализа» на стр. 15.

На стр. 30 и 95 приведены зависимости, демонстрирующие влияние содержания алюминия в шихте ($Al+AlN$) на температуру горения (рис. 4 и рис. 44). В работе нет четкого объяснения несовпадения этих кривых в диапазоне 18-24% Al и как они соотносятся с кривой для расчетной адиабатической температурой горения.

На стр. 149 приведены зависимости скорости и температуры горения смесей $Si+\alpha-Si_3N_4$ от содержания субмикронного порошка кремния различной дисперсности. В диапазоне концентраций 24-28% Si температуры их горения практически совпадают (рис. 88). В то время как соответствующие скорости горения сильно различаются.

На стр. 150 ломаный вид кривых на рис. 88 объясняется различной пористостью смесей. Диапазоны пористостей смесей 84-89% и 86-88% практически одинаковы, а разброс их, видимо, находится в пределах ошибки измерения.

На стр. 207 не объяснено, почему белый AlN в сочетании с серым V_2N дают фиолетовый цвет.

На стр. 222 отмечено, что для синтеза нитрида циркония был изготовлен специальный удлиненный СВС реактор. Из описания методики работы на нем не вполне понятны преимущества новой установки именно при синтезе

нитрида циркония. Здесь же отмечено, что при проведении исследований фиксировали время горения. Далее в тексте нет данных, как и для чего это делалось.

На стр. 234 при приведении состава порошка ZrN допущена, видимо, опечатка. При содержании азота не менее 13,1% содержание циркония не может быть 87%. Здесь же на странице сказано, что создано опытное производство порошка ZrN производительностью до 16 кг в месяц. Можно ли из этого заключить, что на изготовление 240 кг потребовалось более 15 месяцев непрерывной работы?

Сделанные замечания не носят принципиального характера и относятся больше к технической стороне работы, не умаляющие основные ее достоинства.

Считаю, что диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к работам на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, установленным постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013г. № 842, а ее автор В.В. Закоржевский заслуживает присуждения ученой степени доктор технических наук.

Официальный оппонент


13.05.2022 г.

Зиатдинов Мансур Хузиахметович

ФГБОУ ВО Томский государственный университет
Ведущий научный сотрудник. Доктор технических наук
Специальность 05.16.02. Metallургия черных, цветных и редких металлов
634050, Томск, пр. Ленина, 36
Тел.: +7(913)854-6966
e-mail: ziatdinovm@mail.ru

Подпись Зиатдинова М. Х. заверяю



ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
ВЕДУЩИЙ ДОКУМЕНТОВЕД
УПРАВЛЕНИЕ ПЕПАМИ

 И. В. АНДРИЕНКО