

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Абзалова Данила Илдусовича
«Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксинитрида
магния-алюминия и получение прозрачной керамики на его основе»,
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. Проблема создания конструкционных и функциональных материалов, способных работать в экстремальных условиях, является одной из центральных в современном материаловедении. Среди таких материалов особое место занимает прозрачная керамика на основе оксинитридов, которая сочетает уникальный комплекс физико-механических и оптических характеристик: высокую твердость, термостойкость, химическую инертность и широкий диапазон пропускания электромагнитного излучения.

В последние годы значительное внимание уделяется керамике на основе оксинитрида магния-алюминия (MgAlON), который представляет собой твердый раствор в тройной системе $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ и занимает промежуточное положение между хорошо изученными оксинитридом алюминия (AlON) и алюмомагниевого шпинелью (MgAl_2O_4). Однако широкому внедрению MgAlON препятствует отсутствие эффективных, масштабируемых и энергосберегающих методов получения как порошков, так и компактных керамических изделий.

Существующие технологии синтеза (длительные твердофазные реакции при $T > 1700^\circ\text{C}$, карботермическое восстановление) требуют технологически сложного, дорогостоящего оборудования и больших энергозатрат. В связи с этим, разработка новых подходов к получению MgAlON , в частности с использованием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), является актуальной задачей. Диссертационная работа Абзалова Д.И., направленная на решение данной задачи, выполнена на высоком научно-методическом уровне и вносит весомый вклад в развитие химической физики горения и синтеза материалов при горении.

Структура и содержание диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 147 страницах текста и включает введение, пять глав, общие выводы, список литературы из 167 наименований и приложение. Работа иллюстрирована 60 рисунками и 18 таблицами.

Во введении автором четко сформулированы цель и задачи исследования, обоснована актуальность, представлены научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ развития технологий получения прозрачной керамики, начиная с первых работ компании General Electric в 1960-х годах. Далее проведен детальный анализ трех ключевых материалов для прозрачной керамики: оксинитрида алюминия (AlON), алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4) и оксинитрида магния-алюминия (MgAlON). Особое внимание уделено оксинитриду магния-алюминия как наиболее перспективному материалу, сочетающему широкий диапазон оптического пропускания (от УФ до среднего ИК) с высокими термомеханическими свойствами.

Значительная часть обзора посвящена сравнительному анализу методов синтеза порошков. Подробно рассмотрены: твердофазный синтез и карботермическое восстановление оксида алюминия в среде азота с участием углерода, где проанализированы проблемы контроля стехиометрии, загрязнения продукта углеродом и способы их решения; а также альтернативные подходы – золь-гель метод, совместное осаждение, плазменно-дуговое плавление.

Отдельный подраздел посвящен методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Автор подробно описывает физико-химические основы метода, его ключевые преимущества и факторы, влияющие на процессы синтеза. Проведен анализ известных работ по синтезу AlON и MgAl_2O_4 методом СВС. Показано, что, несмотря на успешные попытки получения этих материалов в режиме горения, на момент проведения исследования в открытой литературе отсутствовали сведения о синтезе MgAlON методом СВС, что обосновывает актуальность и новизну диссертационной работы.

В заключительной части обзора рассмотрены методы спекания порошков в плотную прозрачную керамику: свободное спекание без воздействия давления, горячее прессование, горячее изостатическое прессование (ГИП) и искровое плазменное спекание (ИПС). Для каждого метода проанализированы оптимальные режимы (температура, давление, время), их влияние на микроструктуру и оптические свойства. Особое внимание уделено роли спекающих добавок (Y_2O_3 , CaCO_3 , LiF , CeO_2 и др.) – их влиянию на удаление пор, подавление роста зерен и достижение высокой плотности ($> 99,5$ % от теоретической), необходимой для прозрачности. На основе проведенного анализа автором сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе представлено описание исходных реагентов, оборудования для синтеза и спекания, а также методов исследования. В главе подробно описан подход к расчету составов шихты, основанный на

представлении системы MgAlON в виде двойной системы $\text{AlON-MgAl}_2\text{O}_4$. Использование высокоэкзотермических добавок (перхлоратов магния и калия) для химической активации смеси позволило реализовать устойчивый режим горения в слабоэкзотермических системах.

Третья глава посвящена синтезу MgAlON с использованием $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Проведено исследование влияния начального давления азота на параметры горения (температура и скорость распространения фронта горения). Проведены экспериментальные и теоретические исследования вклада реакций азотирования и окисления алюминия в общую макрокинетику процесса горения смесей. В результате сравнения показано, что реакция окисления оказывает более значительное влияние на макрокинетические параметры горения и является доминирующей. Реакция азотирования, хотя и экзотермична, лимитируется фильтрацией азота через пористую среду. Изучено влияние грануляции шихты и дисперсности алюминиевого порошка на фазовый состав и микроструктуру продуктов. Установлено, что использование порошка АСД-6 позволяет получать наиболее однородные и мелкодисперсные порошки (размер частиц <1 мкм), что критически важно для последующего спекания.

В четвертой главе проведены аналогичные исследования для систем с KClO_4 . Сравнительный анализ двух окислителей выявил, что при использовании перхлората магния температура и скорость горения ниже (~ 100 °С и $0,5-1,5$ мм/с), что обусловлено его гигроскопичностью. Количество продуктов разложения окислителей оказывает влияние на реакцию азотирования, снижая фильтрацию азота в зону реакции. Было установлено, что требуемая температура синтеза варьируется в зависимости от состава MgAlON : для составов с высокой расчетной долей AlON оптимальная температура горения для получения однофазных порошков выше, чем для составов с высокой расчетной долей шпинели. На основе полученных данных установлена корреляция между суммарным тепловыделением и температурой горения смесей, что позволило рассчитать составы для синтеза MgAlON с заданным содержанием AlON и MgAl_2O_4 .

В пятой главе автор переходит от исследований процессов горения к получению прозрачной керамики. Синтезированные СВС- порошки MgAlON были спрессованы и спечены в высокотемпературной печи в среде азота при трех различных температурах: 1830, 1880 и 1930 °С. Установлено, что оптимальная температура спекания существенно зависит от элементного состава: для М25 (высокое содержание AlON) она составляет 1930 °С, для М75 (высокое содержание шпинели) – 1830 °С. Полученные образцы демонстрируют светопропускание до 50 % в средней ИК-области. Проведены

исследования теплофизических и механических свойств. Установлено, что увеличение доли шпинели в составе приводит к росту теплопроводности (с 11 до 14 Вт·м⁻¹·К⁻¹ при 25 °С) и коэффициента термического расширения, тогда как смещение в сторону AlON повышает твердость (с 13,6 до 15,2 ГПа) и трещиностойкость (с 1,9 до 2,2 МПа·√м).

Степень обоснованности и достоверности научных положений. Обоснованность защищаемых положений и полученных результатов обеспечивается использованием современного сертифицированного оборудования и стандартизованных методик исследований (РФА, СЭМ, БЭТ, дилатометрия, ИК-спектроскопия, физико-механические испытания), большим объемом экспериментальных данных, полученных в широких диапазонах варьирования параметров, хорошей сходимостью экспериментальных и расчетных результатов, полученных с использованием программного комплекса «ИСМАН-Thermo», положительными результатами апробации работы на 16 российских и международных конференциях, а также публикацией 5 статей в рецензируемых журналах Q1/Q2 и получением патента РФ.

Значимость для науки и практики. Разработаны научные основы технологии получения порошков оксинитрида магния-алюминия различного элементного состава методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, пригодного для масштабирования.

Установлено, что оптимальная температура спекания (в диапазоне 1830-1930 °С) зависит от элементного состава оксинитрида магния-алюминия и при смещении расчетного состава в сторону алюмомагниевого шпинели (с Mg_{0.28}Al_{2.92}O_{3.88}N_{0.52} до Mg_{0.78}Al_{2.28}O_{3.96}N_{0.16}) оптимальная температура спекания снижается.

Установлено влияние элементного состава синтезированных порошков MgAlON на свойства керамических изделий. Смещение расчетного состава оксинитрида магния-алюминия в сторону AlON увеличивает твердость (с 13,6±0,5 до 15,2±0,5 ГПа) и трещиностойкость (с 1,9±0,2 до 2,2±0,2 МПа·√м). Смещение элементного состава MgAlON в сторону алюмомагниевого шпинели приводит к увеличению теплопроводности (с 11 до 14 Вт·м⁻¹·К⁻¹ при 25 °С) и коэффициента термического расширения (с 9,28±0,02 до 9,64±0,02 КТР×10⁶, К⁻¹ при 700-1000 °С).

Разработан способ получения оптически прозрачных керамических материалов (патент РФ № 2815897 от 17.05.2023 г.).

Рекомендации по использованию результатов. Разработанные подходы и полученные материалы целесообразно рекомендовать к внедрению на предприятиях керамической и оптической промышленности, а также в

научно-исследовательских организациях, специализирующихся в области создания новых неорганических материалов и технологий СВС.

Замечания по диссертационной работе:

1. В разделе «Методика» не приведено количество повторных измерений для каждой серии опытов. Учитывая, что СВС-процессы чувствительны к условиям проведения, это важно для оценки достоверности результатов.

2. Обозначения составов (M25, M50, M75 и т.д.) соответствуют расчётному соотношению компонентов. Однако в работе нет данных по экспериментально определенному составу смесей после синтеза. Было бы также целесообразно привести расчётное соотношение элементов вместе с фактически определённым, что позволило бы оценить степень соответствия реального состава образцов номинальному.

3. При термодинамических расчётах автор делает сильное допущение, искусственно исключая из расчётов одну из реакций (либо азотирование, либо окисление) и вводя в конечный состав продукты исключенной реакции. При этом автор не приводит никаких обоснований такого допущения и никак не комментирует корректность такого расчёта.

4. Не приведен коэффициент пропускания для видимого диапазона. В работе акцент сделан на ИК-область (2000–5000 нм), но не указаны значения светопропускания в видимой области. Для многих применений это важно, особенно для сравнения с аналогами (AlON , MgAl_2O_4).

Сделанные замечания имеют рекомендательный характер и не снижают научной и практической значимости диссертационной работы.

Заключение.

Диссертационная работа Абзалова Данила Илдусовича «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксинитрида магния-алюминия и получение прозрачной керамики на его основе» представляет собой законченное, логически выстроенное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. В работе получены новые фундаментальные знания о макрокинетических закономерностях горения многофазных систем, а также разработаны практически значимые технологические решения, позволяющие получать конкурентоспособные прозрачные керамические материалы.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества по следующим пунктам:

✓ п. 1. «... поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в условиях статического и динамического

сжатия...»;

✓ п. 4. «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения...», «связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками горения...», «...макрокинетика процессов горения...»;

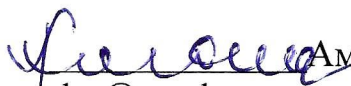
✓ п. 5. «...процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения».

По актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов диссертация полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842. Автор диссертации, Абзалов Данил Илдусович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Я, Амосов Александр Петрович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой и оформлением аттестационного дела Д.И. Абзалова.

Официальный оппонент,

профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», доктор физико-математических наук (1.04.17 – Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва), профессор



Амосов Александр Петрович

Тел. (846) 242-28-89. Email: egundor@yandex.ru

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус.

08.09.26

Подпись А.П. Амосова удостоверяю
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»,
доктор технических наук





Ю.А. Малиновская