

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

НИТУ МИСИС

Д.т.н., проф.

М.Р. Филонов

«28 сентября» 2026 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Волченко Евгения Игоревича

**«Получение порошков нитридов железа в условиях термического сопряжения
с СВС-реакцией»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремального
состояния вещества.

Актуальность работы

Диссертационная работа посвящена разработке метода синтеза нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией, что представляет собой актуальную задачу современной химической физики и материаловедения. Интерес к нитридам железа обусловлен их уникальным сочетанием магнитных, механических и коррозионных свойств, что определяет перспективы их использования в различных областях техники, включая магнитные материалы, катализ, микроэлектронику и энергетику.

В условиях ограниченности ресурсов редкоземельных элементов и ужесточения экологических требований возрастает необходимость разработки альтернативных материалов с сопоставимыми или улучшенными характеристиками. Нитриды железа рассматриваются как такие альтернативы, однако их получение сопряжено с рядом трудностей, связанных с ограниченной стабильностью и склонностью к диссоциации в процессе азотирования.

Традиционные методы получения нитридов железа, такие как газовое азотирование, характеризуются высокой энергоёмкостью, длительностью (до сотен часов). Альтернативные методы требуют сложного оборудования и не всегда обеспечивают высокую производительность. В этой связи разработка новых подходов, основанных на использовании СВС, является актуальной и научно значимой задачей.

Таким образом, тема диссертационной работы является актуальной, соответствует

современному уровню развития науки и техники и направлена на решение важной научно-практической задачи.

Целью работы является разработка способа одностадийного синтеза порошков нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией и установление закономерностей формирования их состава и структуры.

Для достижения поставленной цели автором решён комплекс взаимосвязанных задач, включающий выбор оптимальных условий синтеза, исследование температурных режимов, анализ фазового и химического состава продуктов, изучение их морфологии, а также исследование термической стабильности и магнитных свойств.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследования и непосредственном участии в проведении экспериментов. Автором выполнен анализ литературных данных, проведены исследования процесса азотирования железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией, изучено влияние азотсодержащих добавок и состава тепловыделяющих смесей на фазовый и элементный состав продуктов азотирования железа.

Основное содержание диссертации, ее основных выводов и результатов.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников и 1 приложения. Работа изложена на 145 страницах, включая 49 рисунков и 18 таблиц.

По результатам рассмотрения предоставленной диссертации, автореферата, а также основных публикаций по теме диссертационного исследования определено следующее.

Во введении приведена актуальность исследования, его научная новизна и практическая значимость, даны необходимые определения. Сформулирована цель работы и способ ее достижения.

В первой главе проведён анализ литературных данных о свойствах и способах получения нитридов железа, закономерностях фазообразования в системе Fe-N, особенностях взаимодействия железа с азотом и возможностях применения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Показано, что непосредственное взаимодействие железа с молекулярным азотом не обеспечивает эффективного образования фаз нитридов железа, в связи с чем обосновано применение термического сопряжения СВС-реакции с процессом азотирования железа.

Во второй главе подробно описаны исходные материалы, методика подготовки шихты, конструкция экспериментальной установки и методы анализа. Использование комплекса современных методов (рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, магнитометрия и др.) обеспечивает достоверность полученных результатов и позволяет

проводить комплексный анализ структуры и свойств материалов.

В третьей главе проведены исследования влияния состава исходной смеси и технологических параметров на процесс образования нитридов железа. Установлено, что наиболее эффективной азотсодержащей добавкой является мочевины в количестве 15–30 мас. %, а оптимальное массовое соотношение тепловыделяющей смеси Ti+C с железом составляет 1,5:1. Показано, что при давлениях азота 0,1–6 МПа без введения азотсодержащих добавок молекулярный азот не взаимодействует с железом, тогда как в присутствии азотсодержащих добавок состав газовой среды (N_2/Ar) не оказывает влияния на фазовый состав продуктов азотирования железа. Максимальный выход нитридов железа в присутствии азотсодержащих добавок достигался при давлении азота 3 МПа и составлял выше 80 мас. %. Для хлорида и бикарбоната аммония содержание нитридов не превышало 10 мас. %. Показано, что процесс азотирования протекает при температурах 460–570 °С (в центральной части образца), который сопровождается тепловыделением и распространением реакционной зоны, что указывает на протекание процесса азотирования железа по механизму СВС. Основной фазой продуктов азотирования железа являлась ϵ - Fe_3N_x , в меньшем количестве присутствовала γ' - Fe_4N ; также присутствовали α -Fe и Fe_3C . Полученные результаты указывают на многостадийный характер процесса, включающий разложение азотсодержащей добавки, азотирование железа и образование углеродсодержащих фаз.

В четвёртой главе исследованы морфология, микроструктура и механизм формирования азотированных частиц железа в присутствии мочевины. Установлено, что продукты представлены агломератами сферических частиц железа, скреплённых углерод- и азотсодержащей полимерной матрицей. Показано формирование на поверхности частиц нанокристаллических оболочек состава Fe_xN-Fe_3C и аморфных оболочек с развитой сотовой структурой. Методом ПЭМ установлена структура частиц типа «ядро–оболочка» с поликристаллическим ядром на основе α -Fe с отдельными включениями γ' - Fe_4N и оболочкой толщиной до 300 нм. В области границы раздела обнаружено повышенное содержание азота и углерода, свидетельствующее о взаимной диффузии и межфазном взаимодействии. На основании совокупности данных СЭМ, ПЭМ, ЭДС, РФА и дополнительных экспериментов использованием меламина предложена модель многостадийного механизма азотирования, включающая газофазное азотирование с участием аммиака, формирование полимерной матрицы из промежуточных продуктов разложения мочевины, её последующее превращение в аморфный CN_x и образование фаз системы Fe–N–C в приповерхностной области частиц.

В пятой главе исследованы термическая стабильность и магнитные свойства

продуктов азотирования железа. Установлено, что их термическая стабильность в атмосфере воздуха определяется соотношением процессов окисления и диссоциации нитридов и карбидов железа. При отжиге при 350 °С в течение 30 мин $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ сохраняется в качестве преобладающей фазы, тогда как повышение температуры до 400 °С и увеличение времени отжига до 120 мин сопровождаются интенсивным окислением с образованием Fe_3O_4 и Fe_2O_3 и снижением содержания нитридных и карбидных фаз. При этом содержание $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ стабилизируется на уровне около 21 мас. %, что связывается с формированием поверхностного оксидного слоя, препятствующего дальнейшему окислению и диссоциации нитридов. Показано также, что азотированные частицы сохраняют исходную структуру благодаря формированию плотной поверхностной оболочки. Магнитные исследования показали, что полученные продукты являются ферромагнитными материалами с удельной намагниченностью насыщения 142–165 эме/г и коэрцитивной силой 42–125 Э. Установлено, что увеличение содержания азота в $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ сопровождается снижением намагниченности насыщения, тогда как изменение состава тепловыделяющей смеси существенного влияния на магнитные свойства не оказывает. Основными факторами, определяющими магнитные характеристики, являются фазовый состав продукта и содержание азота в $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$.

В заключении представлены основные выводы и результаты диссертационной работы, которые полностью отражают полученные результаты и подчеркивают их значимость.

Работа оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к кандидатским диссертациям. Автореферат полностью отражает основные положения диссертационной работы, содержание которой соответствует паспорту специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремального состояния вещества в пунктах 1, 2, 4, 5.

По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 6 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus и 7 тезисов в сборниках трудов научных конференций.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

Разработан новый способ одностадийного синтеза нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией;

Установлено влияние состава реакционной системы на фазообразование и выход нитридных фаз;

Показана роль азотсодержащих добавок в формировании структуры продуктов;

Предложена модель формирования частиц со структурой «ядро-оболочка»;

Экспериментально подтверждена возможность образования фазы карбонитрида железа $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1-x}\text{C}_x$.

Практическая значимость.

Практическая значимость работы заключается в разработке эффективного метода получения порошков нитридов железа, обеспечивающего сокращение времени синтеза и высокий выход целевых фаз. Полученные материалы обладают заданными магнитными свойствами, что делает их перспективными для использования в различных областях техники.

Результаты работы могут быть использованы при разработке технологий получения функциональных материалов, а также в научных исследованиях, связанных с изучением процессов СВС и азотирования железа.

Достоверность основных выводов и положений по диссертации обеспечивается использованием современных методов исследования, достаточным объёмом экспериментальных данных, их воспроизводимостью и согласованностью с литературными сведениями. Результаты работы апробированы на научных конференциях и опубликованы в рецензируемых изданиях.

Замечания по диссертационной работе

1. Все эксперименты выполнены в лабораторных условиях. Не приведены оценки возможности масштабирования, не обсуждаются ограничения, связанные с теплопереносом и газоотводом в более крупных объёмах.

2. В табл. 3.4 сумма определённых элементов (Fe, N, C, O) составляет лишь 90–93 мас. %. Недостающая доля отнесена на продукты горения ХП (TiC или Ti_5Si_3), однако содержание титана и кремния в продуктах горения не определялось. Это предположение не подтверждено прямыми анализами, что снижает достоверность расчётов фазового и элементного состава. Следовало бы либо определить все элементы, либо обосновать, почему примеси Ti и Si можно не учитывать.

3. Предложенная многостадийная модель формирования нитридов железа основывается на статических ПЭМ- и СЭМ-снимках конечных продуктов азотирования. Отсутствуют эксперименты с остановкой процесса на промежуточных стадиях, данные по кинетике роста оболочки или исследования *in situ*. Поэтому остаётся гипотетическим утверждение о последовательности формирования нитридов железа.

4. Повышенная устойчивость нитридов при 400 °С объясняется формированием оксидного защитного слоя. Однако из ПЭМ-данных видно, что на поверхности частиц присутствует внешний слой аморфного углерода. Автор не обсуждает, может ли именно этот углеродный слой, а не оксид железа, препятствовать

диффузии кислорода и диссоциации нитридов железа. Следовало бы провести контрольные эксперименты по отжигу в атмосфере без кислорода, чтобы разделить влияние окисления и термического разложения нитридов железа.

5. При исследовании магнитных свойств показана зависимость удельной намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от содержания мочевины и, соответственно, от фазового состава продуктов азотирования. Представляется интересным продолжить эти исследования с целью более детального разделения вклада отдельных фаз и структурных составляющих частиц в формирование магнитных характеристик. Это особенно актуально с учетом предложенной модели «ядро–оболочка» и установленного влияния параметра «х» в $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ на магнитные свойства.

Указанные недостатки не являются принципиальными и не снижают общего положительного впечатления от диссертации и ее научной значимости, а работа заслуживает высокой оценки.

Заключение

Диссертационное исследование представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные решения и предложен эффективный подход к синтезу порошков нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией. В работе установлены закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств продуктов в системе Fe–N–C–O, а также выявлены механизмы протекания процессов азотирования железа в неравновесных условиях. Предложенный подход к реализации синтеза при термическом сопряжении с СВС-реакциями позволяет обеспечить высокую степень превращения исходных компонентов и формирование целевых нитридных фаз, что расширяет представления о возможностях применения СВС для получения функциональных материалов. Полученные результаты позволяют повысить эффективность процессов синтеза и могут быть использованы при разработке технологий получения материалов с заданными свойствами.

Диссертационная работа Волченко Евгения Игоревича на тему: «Получение порошков нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией» по актуальности тематики, объёму полученного экспериментального материала, его новизне, научной и практической значимости соответствует критериям п. 9–14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Волченко Евгений Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ МИСИС «08» сентября 2026 года. (Протокол № 2 от «08» сентября 2026 года)

Заведующий кафедрой функциональных
наносистем и высокотемпературных материалов
НИТУ МИСИС
к.т.н., доцент



Д.В. Кузнецов

Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, стр. 1

Тел.: +7 (495) 236-84-18. E-mail: dk@misis.ru

Подпись заведующего кафедрой функциональных
наносистем и высокотемпературных материалов
НИТУ МИСИС к.т.н., доцента Д.В. Кузнецова

ЗАВЕРЯЮ



нач-ка отдела
кадров



КУЗНЕЦОВА А.Е.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, стр. 1 Тел.: +7 (495) 236-84-18.

E-mail: dk@misis.ru веб-сайт: <https://misis.ru>