

Отзыв

официального оппонента проф. Самсонова В.М.
о диссертации Волченко Евгения Игоревича

«Получение порошков нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Хотя нитриды железа синтезированы и исследуются на протяжении нескольких десятилетий, разработка методов их получения и направлений применения сохраняет актуальность как с прикладной, так и с научной точек зрения. Практический интерес к нитридам железа обусловлен уникальным сочетанием их магнитных, коррозионных и механических свойств, что открывает возможности для их применения: в металлургии, катализе, медицине и энергетике. Нитриды железа рассматриваются также как возможная альтернатива современных ферромагнитных материалов, не требующая использования редкоземельных элементов.

Наиболее широко распространенный метод высокотемпературного газового азотирования, проводящийся в электрических печах при температурах от 300 до 650 °С в потоке аммиака, характеризуется значительной энергоемкостью, длительностью процесса (до 100 часов) и недостаточной экологической безопасностью, связанной с необходимостью утилизации или детоксикации остатков аммиака. Другие способы азотирования железа – осаждения из паровой фазы, золь-гель метод, механохимический метод - требуют дорогостоящего оборудования и характеризуются низкой производительностью.

Альтернативой отмеченным выше методам азотирования железа является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Однако азотирование железа в режиме «классического» СВС невозможно, поскольку железо не взаимодействует с молекулярным азотом, а реакция его взаимодействия с атомарным азотом характеризуется низким тепловыделением. В связи с этим для синтеза нитридов железа автором данной диссертационной работы был применен предложенный в сое совместному горению двух смесей без химического взаимодействия между ними. Теплота горения сильно экзотермической смеси обеспечивает при этом повышение температуры, необходимой для горения другой, слабо экзотермической смеси. Ранее для синтеза нитридов железа такой подход не использовался.

Диссертационная работа Е. И. Волченко состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников и приложения. Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражены ее научная новизна, практическая значимость результатов и основные положения, выносимые на защиту. Иными словами, введение отражает

первые разделы автореферата. В первой главе представлен обзор по теме диссертационной работы. Эта глава характеризуется довольно большим объемом (54 стр.). В ней детально и интересно по стилю рассматриваются методы получения и свойства соединений железа и методы их получения.

Во второй главе представлены свойства исходных порошковых материалов для последующего синтеза нитридов железа, изложена методика проведения экспериментов, включающая подготовку исходной порошковой шихты и условия проведения процесса азотирования. Описаны также методики измерения температуры азотирования и исследования термической стабильности продуктов азотирования железа. Представлены также методы последующего изучения нитридов железа, включая вибрационную магнитометрию.

Третья глава посвящена определению оптимальных условий процесса азотирования. Предварительно оптимальные условия азотирования порошка железа в присутствии тепловыделяющей смеси, называемой в работе химической печью (ХП). Было проведено измерение температуры азотирования и исследована ее зависимость от выбранных составов.

В третьей главе определены оптимальные условия процесса азотирования. Предварительно оптимальные условия азотирования порошка железа в присутствии ХП были определены в кварцевой лодочке. Было изучено: влияние природы газовой среды (азот или аргон) и давления газа в реакторе, влияние дисперсности исходного порошка железа, выбора азотсодержащей добавки и ее массового содержания в исходном порошке железа, состав ХП и его массовое соотношение к смеси железа с азотсодержащей добавкой. Также проведено измерение температуры азотирования и установлены зависимости ее значений от исследуемых составов.

Была установлена независимость состава продуктов азотирования от природы газовой среды в реакторе (азот или аргон). Поэтому все дальнейшие эксперименты были проведены в среде азота как дешевого и доступного газа.

Четвертая глава посвящена исследованию структуры и морфологии продуктов азотирования железа, механизмов и стадийности формирования нитридов железа в условиях синтеза. Было установлено, что исходные частицы порошка железа имели правильную сферическую форму. При этом частицы размером 1–2 мкм были склонны к агломерации, тогда как более крупные частицы практически не агломерировали. Продукты азотирования железа также образовывали агломераты. Один из наиболее интересных результатов отвечает формированию микроструктур ядро-оболочка. В настоящее время большой интерес проявляется к наноструктурам ядро-оболочка, а не менее интересные аналоги остаются вне поля зрения исследователей. Автором диссертации было установлено, что в рассматриваемых системах формируются два основных типа оболочек. Первый тип представляет собой оболочки, образованные наноразмерными зернами с размерами до 40 нм. Второй тип оболочек образуется

преимущественно при высоком содержании $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (30 мас. %) в смеси с исходным порошком железа и характеризуется развитой сотовой структурой. Под оболочкой поверхность ядра состоит из зерен округлой или вытянутой формы размерами 10–20 нм, которые, по данным ЭДС, соответствуют составу Fe–N–C. Два описанных типа оболочек могут хаотично присутствовать как на разных частицах, так и одновременно на поверхности одной частицы. На основании расшифровки картины электронной дифракции было установлено, что ядро представляет собой поликристаллическое образование из $\alpha\text{-Fe}$ с дисперсными включениями нитрида железа $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ с размерами 10–30 нм. В завершающей части главы был сделан вывод, что процесс азотирования железа в присутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ протекает в несколько стадий и включает как газовое азотирование, так и твердофазные реакции на границе раздела «ядро-оболочка».

Пятая глава посвящена исследованию термической стабильности и магнитных свойств продуктов азотирования железа. Исследование термической стабильности осуществлялось путем отжига исходного порошка карбонильного железа и продуктов азотирования. Было установлено, что в результате отжига азотированного порошка железа сохраняется исходная сферическая форма частиц и при этом на частицах образуется плотный слой из оксидов железа. Дальнейшее разложение нитридов железа требует диффузии азота через плотный оксидный слой, что и приводит к значительному замедлению процесса диссоциации. Был также проведен анализ магнитных свойств продуктов азотирования железа. Они продемонстрировали высокие значения удельной намагниченности насыщения (от 142 до 165 эме/г), что подтверждает их ферромагнитный характер, хотя эти значения ниже, чем у исходного карбонильного железа (202 эме/г).

Общее впечатление от работы Е. И. Волченко безусловно положительное. В частности, высокой оценки заслуживают замысел и структура работы: синтез азотированного железа с выяснением оптимальных условий синтеза, изучение структуры исходного порошка и продуктов азотирования с использованием современных методов инструментального анализа, изучение термической стабильности и магнитных свойств нитридов железа. Вывод о его термической стабильности вплоть до температуры 300 °С является благоприятным с точки зрения перспектив практического применения этих материалов.

В ходе выполнения исследований по теме диссертационной работы Е. И. Волченко получил ряд новых и интересных результатов. Прежде всего это касается разработки и реализации метода одностадийного синтеза нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией. Некоторые другие новые результаты были отмечены выше. Автором предложена модель механизма формирования частиц со структурой «ядро-оболочка». На основании полученных экспериментальных данных показано, что образование фаз композиции $\text{Fe}_x\text{N-Fe}_3\text{C}$ преимущественно происходит на

границе раздела между металлическим ядром и аморфной оболочкой состава CN_x .

Не вызывают сомнения практическая значимость работы и ее соответствие техническим наукам, поскольку в ней разработаны основы нового технологического процесса, связанного с получением перспективных материалов. Вместе с тем, результаты, связанные с изучением структурных трансформаций на всех этапах синтеза нитридов железа и их последующего отжига представляют интерес с научной точки зрения. Некоторые из этих результатов имеют косвенное отношение к основному замыслу работы, но также представляют интерес с научной точки зрения. В частности, это касается обнаруженного автором размерного эффекта при спекании наночастиц карбонильного железа: только частицы размером 1-3 мкм оказались склонными к агломерации. Интересна и концепция микронных наноструктур ядро-оболочка. Как уже отмечалось выше, в литературе этот термин обычно относится только к наноструктурам. Интересно и то, что в данной диссертации структура объектов исследования изучалась как на микро-, так и на наномасштабах.

Несмотря на общее положительное впечатление от работы, по ней имеются некоторые замечания:

1. Следовало бы попытаться оценить возможность масштабирования разработанной технологии, ее потенциальных применений, выделить основные перспективные направления. Судя по введению, названию и содержанию главы 5, основное направление практического применения отвечает ферромагнитным материалам, не требующим использования редкоземельных элементов. Однако автором было показано, что нитриды железа характеризуются более низкими значениями намагниченности насыщения, чем карбонильное железо. Этот аспект следовало бы обсудить несколько детальнее. Иными словами, главе 5 недостает некоторой концовки методологического характера.
2. На рис. 3.15 приведены только две независимых кинетических кривых для температуры азотирования (15 мас. % $(NH_2)_2CO$) и сделан вывод о малости разброса. Но только два независимых эксперимента недостаточно для подтверждения вывода. На рис. 3.16 (30 мас. % $(NH_2)_2CO$) – три профиля, демонстрирующие существенный разброс. Но и в данном случае была бы желательна более обоснованная статистика.
3. В разделе 4.3 «Механизм формирования нитридов железа в условиях термического сопряжения с СВС-реакцией» упоминается образование полимерной матрицы, которая затем превращается в аморфную фазу состава CN_x . Следовало бы разъяснить, какой именно полимер имеется в виду, какое у него повторяющееся звено, какая степень полимеризации.
4. Положения, выносимые на защиту, в целом обоснованы, однако сформулированы скорее как краткие тезисы основных результатов исследования. Я полагаю, что положения следовало бы сформулировать в виде некоторых завершенных утверждений.

5. Не вызывает сомнения, что автор провел обширные и интересные исследования, продемонстрировал глубокое понимание предметной области и исследуемой проблематики, но судя по разделу «Личный вклад» (во введении и автореферате получается, что он только принимал непосредственное участие в формулировке основных положений диссертации, проведении исследований и написании статей по их результатам).

Сделанные замечания не умаляют достоинств данной работы, которая является вполне завершенным научным исследованием, актуальным по теме, новизне и практической значимости полученных результатов. Диссертация и автореферат аккуратно подготовлены, автореферат и публикации адекватно отражают содержание диссертации. Диссертация в полной мере отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Е.И. Волченко вполне заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Профессор кафедры общей физики
Тверского государственного университета,
доктор физико-математических наук,
Заслуженный работник высшей школы РФ *Самсонов* В.М. Самсонов

7 сентября 2026 г.

Служебный адрес: 170100, Тверь, ул. Желябова, 33
e.mail: Samsonov.VM@tversu.ru
Домашний адрес: 170027, Тверь, Бригадная, 37
тел: 8 (4822) 581493
Согласен на обработку персональных данных

Подпись профессора кафедры общей физики
В.М. Самсонов
И.о.у. секретаря университета
В.В. 08.09.2026

