

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Загоржевского Владимира Вячеславовича
**«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 избранной темы и выполненной работы

Хорошо известны преимущества метода СВС перед традиционными методами получения порошков тугоплавких соединений, в том числе нитридов, печным и плазмохимическим синтезом. Синтез в режиме горения не требует дорогостоящего специального оборудования, экономически более выгоден за счет низких энергозатрат, высокой производительности, гибкости производства и простоте технологического цикла. Большим числом научных исследований показано, что метод СВС позволяет проводить синтез большого числа карбидов, боридов, нитридов и др., используя одно и то же оборудование, реализуя процесс в широком диапазоне температур и давлений. Однако значительно скромнее достижения в практическом освоении метода СВС для промышленного производства порошков тугоплавких соединений, в том числе нитридов, остаются единичными случаи такого практического использования, в связи с чем потенциальные преимущества метода СВС до сих пор остаются недопустимо мало использованными.

В связи с этим не вызывает сомнения актуальность диссертационной работы В.В. Загоржевского, посвященная развитию научных и технологических основ получения порошков наиболее распространенных нитридов и композиций на их основе методом СВС, разработка промышленных СВС-технологий порошков этих нитридов для их малотоннажного производства и практического применения в разных отраслях промышленности.

Содержание диссертационной работы

Диссертация Загоржевского В.В. состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка использованных источников из 262 наименований, приложений на 11 страницах. Объем диссертации составляет 300 страниц.

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлены научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы защищаемые положения.

Глава 1 содержит результаты исследований по разработке научных и технологических основ получения порошков нитрида алюминия. Изложены основные свойства нитрида алюминия, способы получения и области применения. Показано, что наиболее сложным и приоритетным направлением является получение хорошо спекаемого порошка нитрида алюминия для производства теплопроводящей диэлектрической керамики. Основными показателями такого порошка являются относительно высокая удельная поверхность ($2,5-4,0 \text{ м}^2/\text{г}$) и минимальное содержание примеси кислорода и металлов. Исследованы закономерности СВС нитрида алюминия в промышленном реакторе СВС-30. Установлено влияние начальных условий на параметры синтеза и характеристики продуктов синтеза. Показано, что при горении смесей порошков состава $\text{Al}+\text{AlN}$ под давлением азота удельная поверхность и соответственно размер частиц нитрида алюминия зависят от содержания алюминия в шихте, и определяется температурой синтеза. Наиболее важным полученным результатом является выявление значения введения в состав шихты газифицирующихся добавок (NH_4Cl , NH_4F), которые позволяют существенно влиять на температуру и скорость горения, процессы структурообразования. Удельная поверхность нитрида алюминия определяется не только температурой горения, но и количеством газифицирующихся добавок (ГД). При использовании хлористого аммония формируются частицы AlN игольчатой формы, фтористый аммоний способствует образованию частиц сферической формы. Определено оптимальное соотношение и количество ГД для синтеза нитрида алюминия с удельной поверхностью $2,5-3,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Установлено, что ГД способствуют частичной очистке нитрида алюминия от примесей железа и кислорода. Результатом исследований по СВС нитрида алюминия явилась разработка ряда технологических регламентов синтеза порошков нитрида алюминия в промышленном реакторе СВС-30 для получения порошков с заданными характеристиками по химическому составу и дисперсности в зависимости от области применения и технических условий на эту продукцию. Загрузка реактора от 6 до 10 кг шихты, производительность – $2,4-4,0$

кг/синтез, содержание основного вещества в продукте синтеза составляет до 96-99 %масс. Организовано опытное производство порошков нитрида алюминия различного назначения в количестве до 1500 кг в год. Разработанные порошки внедрены в производство на ряде предприятий. Разработана также СВС технология субмикронного порошка нитрида алюминия с удельной поверхностью до $20 \text{ м}^2/\text{г}$. Порошок внедрен в производство. Изучено влияние температуры синтеза на содержание кислорода растворенного в структуре нитрида алюминия. Показано, что при введении в состав шихты фтористого аммония происходит очистка нитрида алюминия от растворенного кислорода благодаря газификации поверхностного кислорода и удалении его из зоны реакции. Определены режимы синтеза нитрида алюминия с содержанием растворенного кислорода 0,1-0,2 %масс. Установлено, что при введении спекающей добавки оксида иттрия в состав шихты, происходит очистка нитрида алюминия от примеси растворенного кислорода с образованием вторичных фаз в виде алюминатов иттрия (AlYO_3 , $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$). Разработана технология получения композиционного порошка общего состава $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ с существенно сниженным содержанием кислорода для спекания диэлектрической керамики с более высокими показателями теплопроводности.

Глава 2 содержит результаты исследований закономерностей синтеза альфа-модификации нитрида кремния. Показано влияние состава шихты, начального давления азота, дисперсности порошка кремния, газифицирующихся добавок - хлористого и фтористого аммония на параметры синтеза и характеристики конечного продукта. Установлено, что масштабный фактор, (высота слоя, масса и пористость шихты в промышленном реакторе) оказывает критическое влияние на возможность синтеза нитрида кремния с содержанием альфа-фазы более 95 %масс. Определены оптимальные начальные условия синтеза, которые позволили снизить содержание ГД в шихте с 10 до 4 %масс., а начальное давление азота от 6,0 до 4,5 МПа с сохранением качества продукта синтеза по фазовому составу и удельной поверхности. Установлено, что начальное давление азота является эффективным инструментом для управления фазовым составом нитрида кремния при синтезе с низким содержанием газифицирующихся добавок в шихте. Использование классифицированных порошков кремния позволяет снизить долю ГД в шихте до 2%масс. и существенно улучшить характеристики нитрида кремния по таким

показателям, как содержание альфа-фазы и удельная поверхность. Впервые разработана технология СВС нитрида кремния с волокнистой формой частиц, удельной поверхностью 9-12 м²/г и содержанием альфа-фазы 96- 98 %масс. Впервые проведены исследования по использованию классифицированных порошков кремния для синтеза альфа-фазы нитрида кремния без участия ГД и разработана технология СВС нитрида кремния без использования газифицирующихся добавок с содержанием альфа-фазы 96-98% масс. и удельной поверхностью 8-9 м²/г. Установлено, что введение в состав шихты 1,0 %масс. легкоплавких солей NaF или Na₂SiF₆ предотвращает реализацию газофазного механизма структурообразования и способствует формированию частиц нитрида кремния равноосной формы. Впервые разработана СВС - технология порошка нитрида кремния с равноосной формой частиц, удельной поверхностью 6-7 м²/г и содержанием альфа-фазы 96-98 %масс. Впервые разработана СВС-технология получения композиционного порошка на основе альфа-фазы нитрида кремния состава α -Si₃N₄-MgO. Установлено, что при снижении примеси кислорода в исходном КП от 1,5-2,0 до 0,7-1,0 %масс. прочность керамики на изгиб, полученной методом горячего прессования, возросла от 850 до 920 МПа. Композиционный порошок Si₃N₄-MgO внедрен в производство.

В главе 3 представлены результаты исследований по разработке СВС технологии азотсодержащего материала для получения лигатуры титановых сплавов. Проведены экспериментальные исследования по определению возможности азотирования лигатуры марки ВнАл-1 (состава V₃Al₂) методом СВС для получения азотсодержащего материала состава V-Al-N с содержанием азота 15-20 % масс. Изучено влияние дисперсности порошка сплава, давления азота и разбавления на содержание азота в продукте синтеза. Установлено, что наиболее оптимальным с точки зрения технологии азотирования является использование порошка сплава ВнАл-1 с дисперсностью менее 400 мкм без разбавления при начальном давлении азота 6-7 МПа и высоте засыпки не более 40 мм. Впервые разработана СВС технология азотирования сплава ВнАл-1 в промышленном реакторе. Разработана технология азотирования отходов производства лигатуры VAl с содержанием ванадия 60-75 %масс. с целью их утилизации и получения азотсодержащего материала состава V-Al-N.

Глава 4 посвящена разработке СВС-технологии порошка нитрида циркония для плазменного нанесения жаростойкого покрытия. Определены оптимальные условия синтеза нитрида циркония из порошков циркония марок ПЦрК-1 и ПЦЭ-ЗР. Впервые разработана СВС - технология нитрида циркония с содержанием основного вещества более 99 %масс. и размером кристаллитов до 100 мкм. Разработана технология получения порошка нитрида циркония фракции 40- 50 мкм, состоящего из монокристалльных частиц, для плазменного нанесения жаростойких покрытий. В ИСМАН организовано опытное производство классифицированного порошка нитрида циркония производительностью до 16 кг/месяц. Изготовлены и переданы потребителю партии порошка ZrN в количестве 240 кг. Разработаны технические условия и технологическая инструкция на получение порошка нитрида циркония СВС. Порошок прошел успешные испытания и внедрен в производство.

Глава 5 посвящена получению наноструктурированных и субмикронных порошков нитрида титана. Показано, что при горении порошков титана совместно с хлористым аммонием продукт синтеза формируется в виде наноструктурированных или нанопористых слоистых частиц нитрида титана. Установлено, что наноструктурированные порошки, полученные в системе $Ti + NH_4Cl + N_2$ с содержанием NH_4Cl 50-60 %масс, обладают высокой химической активностью, поэтому требуют специальных условий для работы с ними. Для получения субмикронного порошка нитрида титана проводили измельчение наноструктурированного порошка TiN, полученного из порошка титана марки ПТМ с 50 % NH_4Cl , в шаровой мельнице в изопропиловом спирте в течение 10 часов.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне, обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов подтверждается большим объёмом полученных экспериментальных данных, применением современного аналитического оборудования для исследования параметров процесса синтеза, микроструктурного анализа, сопоставлением результатов с существующими литературными данными, а также результатами применения полученных порошков нитридов и их композиций в производстве различных материалов. Разработанные технологические регламенты и

технические условия, и результаты проведенных производственных испытаний в полной мере подтверждают обоснованность выводов по данной работе.

Основные результаты диссертационной работы в достаточной степени апробированы, неоднократно докладывались и обсуждались на 22 международных и российских конференциях. По результатам диссертационной работы опубликовано 32 печатных работы в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, получено десять патентов РФ на изобретение, представлены разработки на международных и российских выставках, удостоенные наград.

Научная новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации

Научная новизна результатов заключается в проведенном впервые детальном исследовании закономерностей процессов СВС при горении шихт на основе Al, Si, Zr, Ti, а также сплава ВнАл-1 (V_3Al_2) под давлением азота в промышленном реакторе СВС и использовании полученных результатов для разработки СВС-технологий получения порошков нитридов.

Разработаны научные основы управления морфологией частиц нитрида алюминия. Установлено, что использование ГД позволяет синтезировать нитрид алюминия с частицами равноосной или игольчатой формы. Впервые предложен механизм синтеза субмикронных частиц нитрида алюминия. Впервые изучено влияние ГД на содержание примеси кислорода в нитриде алюминия. Установлено, что при введении в состав шихты 1-2 %масс. NH_4F можно снизить содержание примеси кислорода в порошке AlN до 0,2-0,3 %масс. Впервые изучено влияние температуры синтеза на содержание примеси кислорода, растворенной в структуре нитрида алюминия. Впервые разработаны научно-технологические основы получения композиционных порошков (КП) $AlN-Al_2O_3-Y_2O_3$ на основе нитрида алюминия. Установлено, что при синтезе композиций происходит образование алюминатов иттрия, что способствует частичной очистке кристаллической решетки AlN от растворенного кислорода.

Разработаны научные основы управления морфологией частиц и фазовым составом нитрида кремния. Изучено влияние солевых легкоплавких или газифицирующихся добавок (ГД) на механизм структурообразования и

фазообразования. Установлено, что при введении в состав шихты ГД синтез нитрида кремния происходит в основном через газовую фазу с образованием частиц нитрида кремния в виде нитевидных кристаллов. При использовании легкоплавких солевых добавок (ЛСД) газофазный механизм подавляется благодаря образованию жидкой пленки на поверхности частиц кремния, при этом формируются частицы равноосной формы. Впервые изучено влияние температуры синтеза и примеси кислорода на формирование фазового состава при синтезе нитрида кремния и композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$. Впервые показано, что при использовании классифицированных порошков кремния синтез альфа-фазы нитрида кремния можно осуществлять без участия ГД. Впервые показано, что при использовании субмикронных порошков кремния температура горения шихты может быть ниже температуры плавления кремния, а процесс азотирования реализуется в диффузионном режиме (объемное тление) характерном для печного способа азотирования порошка кремния. Впервые был реализован синтез альфа-фазы нитрида кремния без участия солевых добавок при температуре ниже температуры плавления кремния.

Впервые изучены закономерности горения шихт на основе порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР с размером частиц менее 700 мкм и разработана СВС технология порошка нитрида циркония с чистотой 99,5 %масс. Впервые изучены закономерности фазообразования при азотировании сплава ВнАл-1 (V_3Al_2) и разработана технология азотирования сплава ВнАл-1. Впервые изучены закономерности горения порошка титана в азоте в присутствии хлористого аммония и разработана методика получения наноструктурированных и субмикронных порошков нитрида титана.

Практическая значимость работы

На основании проведенных экспериментальных исследований разработаны технологические регламенты получения СВС-нитрида алюминия пяти марок, субмикронного порошка нитрида алюминия и композиционного порошка со спекающей добавкой для различных областей применения и соответствующие технические условия. Организовано изготовление опытных партий порошков нитрида алюминия разных марок, в количестве до 1500 кг/год. Проведены испытания разработанных порошков и внедрение их в производство. Разработаны технологии получения порошков альфа-фазы нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) с

волокнистой и равноосной формой частиц, ультрадисперсных композиционных порошков на основе нитрида кремния и технические условия на эти порошки. Налажено изготовление опытных партий порошков нитрида кремния, в количестве до 130 кг/год. Проведены испытания разработанных порошков и внедрение их в производство. Разработана технология СВС нитрида циркония и получения классифицированного порошка нитрида циркония, фракция 40-50 мкм, для плазменного нанесения жаростойких покрытий, и технические условия. Организовано производство классифицированного порошка нитрида циркония, в количестве 200 кг/год. Проведены испытания разработанных порошков и внедрение их в производство. Разработана СВС технология азотирования сплава ВнАл-1 (V_3Al_2) для получения азотсодержащих лигатур с высоким содержанием азота, которые применяются в производстве высокопрочных титановых сплавов, и технические условия. Организовано производство азотированного сплава до 4000 кг/год и его потребление на предприятии. По разработанным СВС-технологиям в ИСМАН осуществляется малотоннажное производство вышеуказанных порошков нитридов для практического применения по заказам предприятий потребителей.

Замечания по диссертационной работе

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований, к диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. Не очень понятно, для чего во введении дается описание шести технологических типов (ТТ) применения метода СВС, если диссертационное исследование проводится в рамках одного технологического типа ТТ-1: СВС в реакторе.
2. В главе 1 рассматриваются только два традиционных метода производства порошков нитрида алюминия: печного и плазмохимического синтеза и даже не упоминаются другие, современные методы получения высокодисперсных порошков AlN , в первую очередь, субмикронных и наноразмерных.
3. На рис. 31, стр. 71, приводится морфология субмикронных частиц порошка нитрида алюминия, синтезированного из шихты с пористостью 59% после отделения крупной фракции разбавителя. Из рисунка видно, что часть крупных частиц разбавителя остается в субмикронном порошке, но не приводится, какова эта часть, не приводится грансостав порошка после отделения крупной фракции.

4. В табл. 20, стр. 166, приводятся характеристики порошка нитрида кремния, полученного с добавкой фтористого натрия. Для порошка, синтезированного из шихты с содержанием кремния 23 и 26 %масс., указываются разные значения удельной поверхности 3,6 и 2,0 м²/г соответственно, но почему-то один и тот же диапазон размера частиц 0,5-3,0 мкм?

5. На стр. 177 сообщается, что равноосный нитрид кремния (альфа) изготовлен и передан на АО «ОНПП» Технология» им. А.Г. Ромашина» в количестве 37,0 кг для проведения испытаний в качестве основы для получения высокотемпературной керамики, но результаты испытаний не приводятся.

6. На стр. 259 в выводе 2 к главе 5 утверждается, что в диссертации впервые разработана методика синтеза наноструктурированного порошка нитрида титана методом СВС. С этим нельзя согласиться, так как эти результаты диссертации опубликованы в статье 2017 года «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида титана с участием хлористого аммония / В.В. Закоржевский, И.Д. Ковалев, Ю.Н. Баринов // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 3. С. 267-275.», а наша статья по СВС наноструктурированного нитрида титана вышла в 2009 году «Амосов А.П., Бичуров Г.В., Титова Ю.В., Шиганова Л.А. Механизм образования наноструктурированного порошка нитрида титана в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе «гексафтортитанат аммония - азид натрия». // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. №3. С.111-116.».

7. В списке литературы некоторые публикации повторяются под разными номерами дважды (164 и 179, 55 и 218) и даже трижды (52. 69 и 249). Некоторые публикации приводятся без названия статей (21, 251-253).

Заключение

Однако в целом указанные замечания не могут снизить заметно ценность и значимость диссертационной работы Закоржевского В.В. Она является законченным исследованием, выполненном на высоком научном уровне, содержит большое количество новых важных экспериментальных данных, выводы по результатам работе обоснованы, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Закоржевского В.В. является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные

решения по разработке промышленных СВС-технологий для малотоннажного производства порошков нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны. По объёму полученных результатов и научной значимости диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Закоржевский Владимир Вячеславович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,
зав. кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия,
наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет», доктор физико-математических
наук (01.04.17 – Химическая физика, в том числе физика
горения и взрыва), профессор

Амосов
Александр Петрович

Тел. (846) 242-28-89. E-mail: egundor@yandex.ru.
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус.

24 мая 2022 г.

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



Ю.А. Малиновская