



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)

Ленинский проспект, 4, стр.1, Москва, 119049

Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05

<http://www.misis.ru>

E-mail: kancela@misis.ru

ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749

ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям,
доктор технических наук, профессор

М. Р. Филонов

« 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Загоржевского Владимира Вячеславовича
по теме: «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 темы

Порошки нитридов широко используются в разных отраслях промышленности в качестве исходного сырья. Материалы, получаемые из нитридов, применяются для создания наукоемких высокотехнологичных изделий. В настоящее время основными промышленными способами производства порошков нитридов являются печной и плазмохимический синтез. Организация производства порошков этими способами является очень затратной, так как требует больших капиталовложений на разработку и изготовление специального оборудования. В связи с этим актуальным является разработка новых технологий получения порошков тугоплавких неорганических соединений. СВС метод очень подходит для развития в России собственной технологической базы получения тугоплавких керамических порошков, в том числе и нитридов. В отличие от традиционных способов получения порошков нитридов, синтез в режиме горения не требует дорогостоящего специального оборудования, экономически более выгоден за счет низких энергозатрат, высокой производительности, гибкости производства и простоте технологического цикла. Метод СВС позволяет проводить синтез широкого спектра соединений, используя одно и то же оборудование, реализуя процесс в широком диапазоне температур и давлений. Это дает возможность получать порошки нитридов с заданными характеристиками. СВС технологии экономически целесообразны при малых объемах производства, в отличие от печных технологий. Указанные преимущества, а также научные и прикладные

результаты, полученные за последние годы, позволяют считать, что метод СВС неорганических соединений является не только перспективным, но и уже хорошо зарекомендовавшим себя направлением при разработке технологий производства керамических порошков, в частности нитридов.

Все указанные технологические и экономические достоинства метода СВС свидетельствуют о необходимости создания и развития в России отечественных СВС технологий получения тугоплавких керамических порошков, в том числе и нитридов.

Структура диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, включающих результаты экспериментальных исследований по синтезу нитридов (AlN , Si_3N_4 , ZrN , TiN) и композиций на их основе ($\text{Si}_3\text{N}_4\cdot\text{MgO}$, $\text{AlN}\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{AlN-VN-V}_2\text{N}$) с анализом полученных данных и выводов, списка литературы, а также приложений на 11 страницах. Во введении обосновывается актуальность разработки СВС технологий в России. Сформулированы цели работы и задачи, решаемые в процессе исследований. Показана научная новизна и практическая значимость работы. Указаны положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения об апробации работы и публикациях, структуре и объеме диссертации.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа Загоржевского В.В. посвящена развитию научных и технологических основ получения порошков нитридов (AlN , Si_3N_4 , ZrN , TiN) и композиций на их основе ($\text{Si}_3\text{N}_4\cdot\text{MgO}$, $\text{AlN}\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{AlN-VN-V}_2\text{N}$), методом СВС, разработке научных методов и принципов управления морфологией, химическим и фазовым составом нитридов в процессах СВС, разработке СВС технологий порошков нитридов для их производства и практического применения.

В первой главе диссертации показаны результаты исследований по разработке научных и технологических основ получения порошков нитрида алюминия. Показано, что наиболее сложным и приоритетным направлением является получение хорошо спекаемого порошка нитрида алюминия, для производства теплопроводящей диэлектрической керамики. Показано что формирование химического и морфологического состава зависит от начальных условий синтеза. Установлено, что введение уже 1 %масс NH_4F в шихту позволяет эффективно влиять на чистоту AlN по кислороду. Снижение примеси кислорода происходит благодаря газификации поверхностной примеси кислорода и удалению ее из зоны реакции. Основным фактором, который влияет на процесс структурообразования при СВС нитрида алюминия являются температура синтеза и наличие солевых добавок. Так при синтезе нитрида алюминия с участием фтористого аммония формируются в основном частицы

AlN сферической формы. При синтезе AlN с участием хлористого аммония возможна реализация газофазного механизма структурообразования с участием продуктов разложения NH_4Cl . Частицы нитрида алюминия формируются в виде нитевидных кристаллов. Показано, что при организации горения алюминия в тонких пленках можно получать порошки нитрида алюминия методом СВС с удельной поверхностью до $20\text{ м}^2/\text{г}$. Установлено, что при синтезе нитрида алюминия с участием газифицирующихся добавок содержание растворенного в структуре AlN кислорода снижается. Проведены исследования по синтезу композиций общего состава $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. Показано, что введение в состав реакционной шихты (Al+AlN) 5% масс. оксида иттрия позволило частично реализовать при синтезе нитрида алюминия процессы, протекающие при спекании и снизить содержание примеси кислорода в структуре синтезируемого нитрида алюминия. При спекании композиционных порошков получена керамика с теплопроводностью 185-202 Вт/(м·К). По результатам исследований СВС нитрида алюминия разработан ряд технологических режимов синтеза нитрида алюминия и переработки спеков, для получения порошков с заданными характеристиками.

Во второй главе Представлены результаты исследований закономерностей синтеза альфа модификации нитрида кремния. Установлено влияние состава шихты, начального давления азота, дисперсности порошка кремния на параметры синтеза и характеристики конечного продукта. Показано, что масштабный фактор, (высота слоя, масса и пористость шихты) оказывает критическое влияние на возможность синтеза нитрида кремния с содержанием альфа-фазы более 95 % масс. Экспериментально определено, что при синтезе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ по вертикальному сечению шихты формируется градиент температур. Распределение альфа-фазы по сечению спека формируется согласно градиенту температур. Установлено, что начальное давление азота является эффективным инструментом для управления фазовым составом нитрида кремния при синтезе с низким содержанием газифицирующихся добавок в шихте. Впервые проведены исследования по использованию классифицированных порошков кремния для синтеза альфа-фазы нитрида кремния. Впервые разработана технология СВС нитрида кремния с волокнистой формой частиц, удельной поверхностью 9-12 $\text{м}^2/\text{г}$ и содержанием альфа-фазы 96-98 % масс. При использовании классифицированного порошка кремния с удельной поверхностью 12 $\text{м}^2/\text{г}$ впервые реализован синтез нитрида кремния в режиме горения при температуре ниже температуры плавления кремния. Установлено, что введение в состав шихты 1,0 % масс. NaF или Na_2SiF_6 предотвращает реализацию газофазного механизма структурообразования и способствует формированию частиц нитрида кремния равноосной формы. Впервые разработана СВС технология порошка нитрида

кремния с равноосной формой частиц. Проведены исследования по синтезу композиции в системе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$. Установлено, что основную роль в формировании фазового состава композиции играет температура синтеза и количество примеси кислорода в компонентах шихты. Впервые разработана СВС-технология получения композиционного порошка на основе альфа-фазы нитрида кремния состава $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$. Композиционный порошок $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ внедрен в производство на АО «ОНПП «Технология» г. Обнинск.

Третья глава посвящена разработке СВС технологии азотсодержащего материала для получения лигатуры титановых сплавов. Проведены экспериментальные исследования по определению возможности азотирования лигатуры марки ВнАл-1 (состава V_3Al_2) методом СВС для получения азотсодержащего материала состава V-Al-N с содержанием азота 15-20 % масс. 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. Показано, что для предотвращения коалесценции частиц сплава и обеспечения полноты азотирования, порошок сплава необходимо помещать на газопроницаемую подсыпку. 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.

Четвертая глава посвящена разработке СВС-технологии порошка нитрида циркония для плазменного нанесения жаростойкого покрытия. Установлено, что наиболее чистый нитрид циркония образуется при использовании порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР. Показано, что дисперсность разбавителя оказывает существенное влияние на полноту сгорания порошка циркония. Установлено, чтобы минимизировать фильтрационные затруднения и предотвратить коалесценцию циркония при горении шихт состава $\text{Zr}+\text{ZrN}$, необходимо, при использовании крупнодисперсного порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР, применять мелкодисперсный разбавитель, а при использовании тонкодисперсного порошка циркония марки ПЦр-К-1 необходим крупнодисперсный разбавитель. Впервые разработана технология СВС нитрида циркония с размером кристаллитов до 100 мкм. Разработана технология получения классифицированного порошка нитрида циркония фракции 40-50 мкм, состоящего из монокристаллических частиц, для плазменного нанесения жаростойкого покрытий.

Пятая глава посвящена получению наноструктурированных и субмикронных порошков нитрида титана. Экспериментально установлено, что в присутствии хлористого аммония возможно, реализовать синтез нитрида

титана в режиме горения при температурах до 600 °С. Установлено, что величина удельной поверхности наноструктурированного порошка нитрида титана зависит от морфологии частиц исходного порошка титана и содержания NH_4Cl , что обусловлено значительным снижением температуры синтеза от 1400 до 600 °С. Показано, что продукты синтеза, полученные при горении смесей $\text{Ti}+\text{NH}_4\text{Cl}$ в азоте представляют собой полые наноструктурированные частицы нитрида титана, повторяющие форму частиц исходного порошка титана, но состоящие из ограненных частиц нитрида титана равноосной формы размером 50-500 нм, в зависимости от состава смеси. Впервые разработана методика синтеза наноструктурированного порошка нитрида титана методом СВС. Разработана методика получения субмикронного порошка нитрида титана.

Достоверность результатов

Достоверность результатов работы, научных положений и выводов, приводимых в диссертации Закоржевского В.В., подтверждается большим объемом экспериментальных данных, воспроизводимости экспериментальных данных, использовании классических экспериментальных методов исследования материалов и современного оборудования, применением современных аналитических методов исследования микроструктуры, морфологии, химического и фазового состава материалов.

Научная новизна работы

1. Разработаны научные основы управления морфологией частиц и фазовым составом нитрида кремния. Показано, что управление морфологией частиц нитрида кремния можно осуществлять за счет введения в состав шихты солевых легкоплавких или газифицирующихся добавок (ГД). 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.
2. Изучено влияние температуры синтеза и примеси кислорода на формирование фазового состава при синтезе нитрида кремния и композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\cdot\text{MgO}$. Установлено, что при содержании примеси кислорода в исходном сырье более 2,0 %масс. температура фазового $\alpha\rightarrow\beta$ перехода значительно снижается. При использовании чистых по кислороду компонентов шихты температурный диапазон синтеза альфа-фазы нитрида кремния возрастает до 1800 °С.

3. Показано, что при использовании классифицированных порошков кремния синтез альфа-фазы нитрида кремния можно осуществлять без участия газифицирующихся добавок.
4. Установлено, 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 реализован синтез альфа фазы нитрида кремния без участия солевых добавок при температуре ниже температуры плавления кремния.
5. Разработаны научные основы управления морфологией частиц нитрида алюминия. Установлено, что использование ГД позволяет синтезировать нитрид алюминия с частицами равноосной или игольчатой формы.
6. Предложен механизм синтеза субмикронных частиц нитрида алюминия. Показано, что образование субмикронных частиц нитрида алюминия происходит при организации горения пленок жидкого алюминия на поверхности частиц разбавителя.
7. Изучено влияние газифицирующихся добавок 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.
8. Изучено влияние температуры синтеза на содержание примеси кислорода, растворенной в структуре нитрида алюминия. Установлено, что поверхностная примесь кислорода в процессе СВС внедряется в кристаллическую структуру нитрида алюминия. Также установлено, что при введении в состав шихты фтористого аммония происходит удаление примеси кислорода из кристаллической решетки (КР) AlN .
9. Разработаны научно-технологические основы получения композиционных порошков (КП) $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ на основе нитрида алюминия. Установлено, что при синтезе композиций происходит образование алюминатов иттрия, что способствует частичной очистке кристаллической решетки AlN от растворенного кислорода.
10. Изучены закономерности горения шихт на основе порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР с размером частиц менее 700 мкм. Определено оптимальное содержание порошка циркония в шихте как 60 %масс. Установлено, что для предотвращения коалесценции частиц циркония в зоне прогрева, необходимо использовать разбавитель с размером частиц менее 40 мкм. Впервые разработана СВС технология порошка нитрида циркония с чистотой 99,5 %масс.

11. Изучены закономерности фазообразования при азотировании сплава ВнАл-1 (V_3Al_2). Показано влияние начальных условий синтеза на фазовый состав продуктов синтеза. Установлено, что при наличии фильтрационных затруднений продукт синтеза может иметь многофазный состав: $AlN-V_2N$, $AlN-VN-V_2N$, $AlN-VN-V_2N-V$. В отсутствие фильтрационных затруднений происходит полное азотирование до $AlN-VN$. Впервые разработана технология азотирования сплава ВнАл-1.
12. Установлены закономерности горения порошка титана в азоте в присутствии хлористого аммония. Показано, что азотирование порошков титана в режиме горения с участием NH_4Cl можно осуществлять при температурах значительно ниже температуры плавления титана. Разработана методика получения наноструктурированных и субмикронных порошков нитрида титана.

Практическая значимость работы

Полученные при выполнении диссертационной работы результаты имеют большое практическое значение.

1. Для различных областей применения разработаны СВС-технологии получения нитрида алюминия пяти марок, в том числе субмикронного порошка, и зарегистрированы технические условия (ТУ) на продукцию. Разработана технология СВС композиционного порошка со спекающей добавкой на основе нитрида алюминия общего состава $AlN-Al_2O_3-Y_2O_3$.
2. Организовано опытное производство порошков нитрида алюминия разных марок в количестве до 1500 кг/год. Проведены испытания разработанных порошков и осуществлено их внедрение в производство. Потребителями данных порошков являются: АО «НПП «Исток» им. Шокина» г. Фрязино, ОАО «Плутон» г. Москва, АО «ГНИИХТЭОС» г. Москва, ООО «НТЛ Полисил-М» г. Москва, АО «Институт реакторных материалов» г. Заречный, АО «РКЦ «Прогресс» г. Самара, АО «НПП «Салют» г. Н. Новгород.
3. Разработаны технологии получения порошков альфа-фазы нитрида кремния ($\alpha-Si_3N_4$) с волокнистой и равноосной формой частиц и зарегистрированы ТУ на продукцию.
4. Разработана СВС- технология получения композиционного порошка $\alpha-Si_3N_4-MgO$. Разработаны технические условия и технологическая инструкция по получению ультрадисперсных композиционных порошков на основе нитрида кремния (альфа) СВС. Налажено опытное производство партий порошков нитрида кремния в количестве до 130 кг/год. Проведены испытания порошков и осуществлено их

- внедрение в производство. Основным потребителем данных порошков является АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск.
5. Разработана СВС- технология производства порошка нитрида циркония фракции 40-50 мкм для плазменного нанесения жаростойких покрытий. Разработаны технические условия и технологическая инструкция по получению порошка нитрида циркония. Налажено опытное производство в количестве 200 кг/год. Проведены испытания и осуществлено внедрение порошков в производство. Потребителем классифицированного порошка нитрида циркония является АО «Воткинский завод» г. Воткинск.
 6. Разработана СВС- технология азотирования сплава ВнАл-1 (V_3Al_2). Азотированный сплав (V-Al-N) используется в качестве легирующей добавки при получении азотсодержащих лигатур с высоким содержанием азота, которые применяются для получения высокопрочных титановых сплавов. Разработаны технические условия. На АО «Уралредмет» проведены испытания азотированного сплава и внедрение его в технологию производства азотсодержащих лигатур для титановых сплавов. В ИСМАН организовано производство азотированного сплава до 4000 кг/год. Потребитель АО «Уралредмет» г. Верхняя Пышма.
 7. Разработана методика получения наноструктурированного и субмикронного порошка нитрида титана.
- По разработанным технологиям в ИСМАН осуществляется производство вышеуказанных порошков нитридов по заказам промышленных партнеров.

Соответствие специальности

Диссертационная работа Закозжевского В.В. «Разработка СВС- технологий порошков нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе», соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»:

- формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассматриваются вопросы развития и применения экспериментального метода, основанного на взаимодействии веществ, в том числе экспериментальных исследований быстропротекающих химических и физико-химических превращений веществ и систем в материалообразующих процессах горения, решения научных и технических проблем народно-хозяйственных задач, направленных на укрепление экономического потенциала и оборонной безопасности страны.

- областям исследования паспорта специальности, в частности:

пункту 1 «Поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях»;

пункту 2 «Экспериментальные методы исследования химической, динамики»;

пункту 4 «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения; связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения;»

пункту 5 «... процессы горения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения».

Замечания по диссертационной работе

1. На стр. 104 приводится описание микроструктуры керамики на основе нитрида алюминия, полученной из композиционного порошка $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ при разных режимах спекания. Сравнение выглядело бы более наглядным, если бы диссертант привел фотографии микроструктур.
2. В разделе, посвященном синтезу композиций $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$, приведены результаты с содержанием добавки Y_2O_3 в количестве 5%, а на практике используются составы с содержанием 3 – 5%. Данный раздел следовало бы дополнить данными с содержанием оксида иттрия 3% и 4%.
3. Работа посвящена разработке СВС- технологий получения нитридов, и в тексте диссертации автору следовало бы продемонстрировать влияние начальных параметров синтеза на такие технологические параметры как максимальное давление в реакторе, длительность технологического цикла, режим охлаждения.
4. В работе недостаточно освещено влияние продуктов разложения газифицирующихся добавок на рабочую среду и оборудование.
5. В разделе, посвященном разработке СВС-технологии нитрида кремния с равноосной формой частиц, указана производительность процесса по операции синтеза, но не показано сколько времени занимает процесс отмывки, фильтрации, сушки, диспергирования конечного продукта.

Заключение

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки и высокой научной и практической значимости диссертационной работы Закоржевского В.В. «Разработка СВС-технологий порошков нитридов Al, Si, Zr, Ti и композиций на их основе». Научные положения, выносимые на защиту, выводы и результаты, полученные в работе, основываются на использовании большого объема экспериментальных данных и не вызывают сомнений.

Диссертация представляет собой законченную высококвалифицированную работу, которая содержит новые научные знания и имеет важное значение для экономики страны. Результаты могут быть использованы при организации производства порошков нитридов, а также при разработке новых технологических процессов. По актуальности, научной новизне, практической значимости, диссертационная работа соответствует критериям пунктов 9-14 Положения о присуждении ученых степеней,

утвержденного правительством РФ от 24 сентября 2013г. № 842, а ее автор Закоржевский Владимир Вячеславович несомненно заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

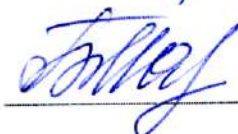
Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя, обсуждения доклада Закоржевского В.В. на заседании кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (протокол № 14 от «18» апреля 2022г.).

Заведующий кафедрой ПМиФП,
доктор технических наук, профессор



Е.А. Левашов

Старший преподаватель,
ученый секретарь кафедры ПМиФП,
научный сотрудник,
кандидат технических наук



М.Я. Бычкова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, стр.1
Тел.: 7 (495) 638-45-00, Факс: 7 (499) 236-52-98, E-mail: bychkova@shs.misis.ru



Подпись

авторю

м. начальника

отдела кадров МИСиС

Кузнецова А.Е.

« 21 » 04 2022 г.