

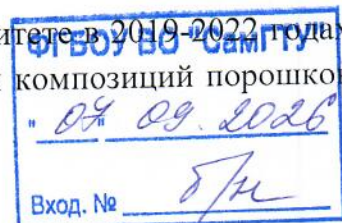
ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Уваровой Ирины Александровны
«САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ НИТРИДНО-КАРБИДНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ Si_3N_4 -SiC, AlN-SiC и TiN-SiC
С ПРИМЕНЕНИЕМ АЗИДА НАТРИЯ И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества.

Актуальность темы

Диссертационная работа посвящена развитию научных основ азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) высокодисперсных нитридно-карбидных порошковых композиций Si_3N_4 -SiC, AlN-SiC и TiN-SiC в направлении совершенствования этой технологии. Данные порошковые композиции необходимы для спекания из них соответствующих композиционных керамических материалов, которые часто имеют уникальный набор полезных свойств и перспективны для широкого применения в самых различных областях: машиностроении, металлургии, химической промышленности, атомной энергетике, авиации, космонавтике, военном деле, электротехнике, электронике, фотонике, оптоэлектронике и оптических системах. Однако традиционные способы производства керамических порошков характеризуются большим электропотреблением, сложным оборудованием и не всегда обеспечивают высокую дисперсность порошков Si_3N_4 , AlN, TiN, SiC и их композиций. Использование метода азидного СВС для их получения дает определенные преимущества. Во-первых, технология СВС-Аз основана на использовании азиды натрия в качестве твердого азотирующего реагента и галоидных солей, что обеспечивает невысокие температуры горения и образование большого количества газообразных продуктов, которые препятствуют агломерации образующихся частиц продуктов синтеза и позволяют сохранить их в высокодисперсном состоянии. Во-вторых, изготовление композиций высокодисперсных порошков осуществляется в одну стадию (in-situ) химическим методом прямого синтеза керамических порошков нужной композиции из смеси исходных, значительно более дешевых реагентов. Такой подход дает экономическое и технологическое преимущество метода СВС-Аз перед традиционными способами получения нитридно-карбидных порошковых композиций в несколько стадий (ex-situ): сначала синтез каждого однофазного порошка по отдельности, а затем их механическое смешивание в нужную композицию, что является затруднительным в случае высокодисперсных порошков с размером частиц менее 1-2 мкм.

В Самарском государственном техническом университете в 2019-2022 годах такой процесс азидного СВС был применен для получения композиций порошков

С отзывом ознакомлена,  14.09.2026



$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC , однако фазовые составы синтезированных высокодисперсных композиций существенно отличались от расчетных теоретических составов значительно меньшей долей карбида кремния или его отсутствием, а также наличием большого количества примесей побочных фаз нитрида кремния Si_3N_4 и криолита Na_3AlF_6 . К 2023 году в работах различных авторов было убедительно показано, что применение каталитической добавки порошкового фторорганического полимера политетрафторэтилена (ПТФЭ) в процессах СВС может за счет химической активации и участия в карбидизации в значительной степени способствовать образованию карбида кремния, но этот прием в азидном СВС не был использован. В связи с этим является актуальным настоящее диссертационное исследование, начатое в 2023 году и посвященное исследованию процесса азидного СВС с использованием вместо традиционно применяемых газообразующих галоидных солей фторидов добавки активирующего и карбидизирующего политетрафторэтилена для значительного приближения фазового состава синтезированных композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC к задаваемому теоретическому составу за счет существенного возрастания содержания фазы SiC и исчезновения нежелательных побочных фаз нитрида кремния и криолита.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников из 161 наименования. Диссертация изложена на 246 страницах и содержит 55 рисунков, 35 таблиц и приложений на 3 страницах.

Содержание диссертационной работы

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы. 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.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертационной работы, в котором изложены свойства, области применения и методы получения карбида кремния и высокодисперсных порошковых нитридно-карбидных композиций на его основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Подробно изложены особенности и преимущество азидной СВС технологии, а также ее недостатки при использовании газообразующих галоидных солей фторидов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , NH_4F , AlF_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ для получения рассматриваемых нитридно-карбидных композиций. Показана целесообразность и актуальность использования в процессах азидного СВС политетрафторэтилена (ПТФЭ) для устранения изложенных недостатков.

Во второй главе обоснован выбор исходных компонентов и составов шихт без галоидных солей из смесей элементных порошков кремния, алюминия, титана и технического углерода, а также порошков химических соединений ПТФЭ и азид натрия, и составлены соответствующие исходные стехиометрические уравнения реакций для синтеза композиций порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с разным соотношением нитридной и карбидной фаз от 4:1 до 1:4. При этом использованы четыре варианта содержания ПТФЭ в шихтах: 1) один вариант с полной (100 %) заменой углерода на ПТФЭ; и три варианта с частичной заменой путем использования трех карбидизирующих смесей, эквивалентных одному молю карбидизирующего углерода: 2) смеси (А) с заменой 10 % углерода на ПТФЭ; 3) смеси (В) с заменой 20 % углерода; 4) смеси (С) с заменой 30 % углерода. Показаны характеристики исходных компонентов шихты и материалы, используемые при проведении экспериментов. Подробно рассмотрена методика проведения синтеза в лабораторном реакторе с внутренним объемом 4,5 литра и давлением газообразного азота 3 МПа, а также измерения максимальных температур горения и максимальных давлений. Конечная масса промытого продукта горения сравнивалась с теоретическим выходом целевого продукта нитридно-карбидной композиции, а также с массой исходной шихты, на основании чего делались выводы о степени разброса продукта горения на стенки реактора газами, выделяющимися при интенсивном горении шихт с такими активными газообразующими реагентами как ПТФЭ и азид натрия. Представлены сведения о методах, приборах и оборудовании, предназначенных для изучения продуктов синтеза.

В третьей главе проведен термодинамический анализ возможности образования композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC в режиме СВС и характеристик этого режима. По составленным исходным стехиометрическим уравнениям реакций для синтеза композиций порошков с использованием программы «Thermo» рассчитаны составы равновесных продуктов синтеза и адиабатические температуры горения. Для всех уравнений реакций с использованием ПТФЭ адиабатические температуры (2348-3348 К) намного превышают адиабатические температуры реакций с использованием галоидных солей фторидов (1665-3067 К), и они достаточны для протекания реакций в режиме горения. В случаях реакций для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ и AlN-SiC , карбидная фаза SiC образуется в полном количестве в соответствии с правыми частями стехиометрических уравнений, но количество нитридных фаз Si_3N_4 и AlN заметно меньше, чем по этим уравнениям. В случаях реакций для синтеза композиций TiN-SiC , карбидная фаза SiC или совсем не образуется при больших соотношениях целевых фаз 4:1 и 2:1, (вместо нее образуется побочная фаза $\text{Si}_3\text{Ti}_{5\text{ж}}$), или образуется при меньших соотношениях целевых фаз TiN:SiC , но в меньших количествах, чем в правых частях соответствующих стехиометрических уравнений. Нитридная фаза TiN образуется в значительно меньших количествах,

чем по стехиометрическим уравнениям из-за образования вместо нее фазы карбида титана $TiC_{ТВ}$. Такие расчетные составы равновесных продуктов реакций с ПТФЭ значительно отличаются от расчетных составов продуктов реакций с галоидными солями. При этом продукты реакций с ПТФЭ при адиабатических температурах показали намного большее образование различных газовых фаз по сравнению с продуктами реакций с галоидными солями, что может быть причиной значительно большего разброса продуктов реакций с ПТФЭ газами, выделяющимися при горении, чем ранее с галоидными солями.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований закономерностей и продуктов горения насыпных и прессованных шихт массой от 20 до 40 г в лабораторном реакторе для синтеза целевых композиций Si_3N_4-SiC , $AlN-SiC$ и $TiN-SiC$. Определены параметры горения: максимальные температуры (1960-3270 К) и давления (3,00-7,05 МПа), потери масс целевых продуктов (2,2-99,2 %), а также фазовые составы и микроструктуры промытых продуктов горения шихт. Показано, что полная замена технического углерода на ПТФЭ в шихтах азидного СВС не целесообразна из-за самых больших расходов наиболее дорогих и токсичных реагентов ПТФЭ и азидов натрия, приводящих к самому большому газовыделению при горении и самым большим потерям масс целевых продуктов вследствие разброса при горении, а также из-за самых больших отличий фазовых составов продуктов от расчетных теоретических составов, и только частичная замена технического углерода на ПТФЭ приводит к положительным результатам. Установлено, что при использовании частичной замены технического углерода на ПТФЭ синтезированные порошки являются высокодисперсными с размерами менее 1-2 мкм, по фазовому составу их композиции становятся существенно ближе к расчетному теоретическому составу за счет увеличения содержания карбида кремния и снижения содержания примесей образующихся побочных фаз и остатков непрореагировавших исходных реагентов по сравнению с использованием галоидных солей, при этом также значительно сокращается расход дорогих и токсичных азидов натрия и ПТФЭ (до нескольких раз). Однако в некоторых случаях из-за очень высоких температур и большого газовыделения при горении могут возникать более значительные потери масс твердых синтезированных продуктов (до 90,1 %) вследствие их разброса газами, чем при использовании галоидных солей (до 8,5 %). Найдены варианты содержания ПТФЭ в прессованных шихтах, при которых фазовые составы синтезированных композиций высокодисперсных порошков Si_3N_4-SiC , $AlN-SiC$ и $TiN-SiC$ лучше всего соответствуют их заданному теоретическому составу по меньшему суммарному содержанию всех примесей в целевых фазах в промытом продукте горения, а также по меньшим величинам показателя потери массы целевых продуктов синтеза по отношению к теоретическому выходу этих продуктов при давлении азота в реакторе 3 МПа:

Si₃N₄-SiC: замена 30 % технического углерода на ПТФЭ; примеси (только Si): 1,0; 0; 2,0; 1,0; 0 %; потери массы: 40,7; 34,4; 15,4; 25,1; 13,8 % (последнее значение для давления азота 4 МПа).

AlN-SiC: замена 10 % технического углерода на ПТФЭ; примеси: 0; 2,0 (Si); 0; 0; 15,0 % (Si₃N₄); потери массы: 19,2; 9,2; 26,4; 9,1; 2,2 %.

TiN-SiC: замена 30 % технического углерода на ПТФЭ; примеси (только Si₃N₄): 3,0; 4,3; 7,3 (+0,2 % Si); 5,3; 3,6 %; потери массы: 30,9; 23,5; 12,7; 12,8; 37,1 % (последнее значение для давления азота 4 МПа).

Фазовый состав этих высокодисперсных нитридно-карбидных композиций, полученных методом азидного СВС с использованием ПТФЭ, значительно лучше соответствует их заданному теоретическому составу согласно исходным стехиометрическим уравнениям, чем полученных ранее продуктов азидного СВС с использованием галоидных солей фторидов (NH₄)₂SiF₆, Na₂SiF₆, NH₄F, AlF₃ и (NH₄)₂TiF₆.

В пятой главе обсуждается организация технологического процесса азидного СВС композиций порошков Si₃N₄-SiC, AlN-SiC, TiN-SiC с учетом особенностей ПТФЭ. Во-первых, из-за хорошо выраженных пластических свойств ПТФЭ не следует применять для изготовления смесей с ним порошков других компонентов барабанные шаровые мельницы из-за слипания порошков и налипания на шары и стенки барабана. Во-вторых, из-за рекомендации для сжигания в реакторе не насыпных, а прессованных шихт с ПТФЭ, в технологическом процессе с применением ПТФЭ появляется дополнительная длительная стадия изготовления прессованных брикетов шихт с ПТФЭ. В-третьих, так как горение шихт с ПТФЭ происходит более интенсивно, чем при горении шихт с галоидными солями, и может приводить к очень большому разбросу продуктов горения на стенки реактора, то для снижения потерь целевых продуктов при горении и доведения их до уровня, приемлемого для промышленного производства, рекомендуется проведение дальнейших исследований в опытно-промышленных реакторах СВС большого объема 20 и 30 литров с фильтрационными газопроницаемыми сборками, увеличенной массы шихты с ПТФЭ, повышенным давлением газа азота, сбором и использованием разбросанных по внутренней поверхности реактора продуктов горения. С учетом этих особенностей предложена схема технологического процесса азидного СВС с использованием ПТФЭ для опытно-промышленного производства композиций высокодисперсных порошков Si₃N₄-SiC, AlN-SiC и TiN-SiC на основе разработанного ранее технологического процесса традиционного азидного СВС с использованием галоидных солей и применением опытно-промышленного реактора СВС-Аз объемом 19,4 литра.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы обеспечена использованием современного сертифицированного научно-

исследовательского оборудования, большим объемом полученных экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность результатов подтверждается их публикациями в рецензируемом научном журнале «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» из Перечня ВАК, индексируемом в базах данных Scopus и Russian Science Citation Index на платформе Web of Science.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые такой реагент как органический фторсодержащий полимер политетрафторэтилен применен в азидном СВС. Впервые для нейтрализации токсичных газов фтора и фторидов кремния, выделяющихся при термическом разложении ПТФЭ и образующихся в волне горения в процессах СВС, использован азид натрия, также разлагающийся в волне горения и связывающий фтор в менее опасную твердую водорастворимую соль NaF, удаляемую из твердых продуктов горения водной промывкой. Термодинамическими расчетами с применением компьютерной программы THERMO показано, что адиабатические температуры намного превышают адиабатические температуры реакций азидного СВС с использованием галоидных солей и что отличительная особенность реакций с ПТФЭ – очень большое образование различных газовых фаз. Экспериментально показано, что полное замещение технического углерода на ПТФЭ в шихтах азидного СВС нитридно-карбидных композиций не целесообразно, только частичное замещение технического углерода политетрафторэтиленом приводит к положительным результатам: существенно увеличивается содержание карбида кремния и снижается содержание примесей побочных фаз. Экспериментально подтверждено, что применение активирующей добавки ПТФЭ в шихты сопровождается очень высокими температурами и большим газовыделением при горении, которые могут приводить к существенным потерям массы твердых синтезированных продуктов вследствие их разброса газами.

Практическая значимость работы заключается в том, что показана целесообразность совершенствования процесса азидного СВС высокодисперсных композиций керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC за счет замены неорганических газообразующих галоидных солей фторидов на активирующую и карбидизирующую добавку органического фторсодержащего полимера ПТФЭ в сжигаемых исходных смесях порошков из соответствующих элементов и азиды натрия. Определены лучшие варианты шихт, при сжигании которых фазовые составы синтезируемых композиций высокодисперсных порошков лучше всего соответствуют их заданному теоретическому составу согласно исходным стехиометрическим уравнениям, чем обеспечивается возможность надежного прогнозирования результатов рассматриваемого применения перспективного процесса азидного СВС и существенного снижения затрат по доведению этих результатов до практического использования. Разработаны рекомендации по

организации технологического процесса азидного СВС композиций высокодисперсных порошков нитридов с карбидом кремния $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC на основе применения опытно-промышленного реактора СВС-Аз объемом 19,4 литра с учетом особенностей, связанных с использованием ПТФЭ.

Замечания по диссертационной работе

1. Стр. 78. Почему для экспериментов использован порошок алюминия марки ПА-4, который имеет размер частиц до 150 мкм? Известно, что для получения высокодисперсных композиций предпочтительней использовать высокодисперсные порошки исходного сырья. Например, порошок алюминия марки АСД-1 или АСД-4.

2. Термодинамические расчеты, представленные в главе 3, проводились по программе «Thermo» для режима постоянного давления 3 МПа, но согласно результатам главы 4, при экспериментальном исследовании зафиксированы скачки давления газа в реакторе до 7,05 МПа. В связи с этим для термодинамических расчетов более корректно было бы использовать режим постоянного объема.

3. Согласно термодинамическим расчетам, при использовании ПТФЭ при адиабатической температуре образуется много фторидов кремния и очень мало фторида натрия NaF , поэтому в эксперименте следовало бы больше внимания уделять количеству образовавшегося NaF , чтобы более обоснованно судить о том, выполняет ли азид натрия полностью свою функцию связывания фтора, образующего при разложении ПТФЭ, в менее вредное соединение NaF ?

4. Не дано объяснения несоответствия результатов термодинамических расчетов в таблицах 3.7-3.9 по состоянию синтезированного карбида кремния: в таблице 3.7 он в твердом состоянии при температурах 3348 и 3259 К, а в таблицах 3.8 и 3.9 он в жидком состоянии при меньших температурах 3286, 3111 и 3241 К.

5. В главе 4 подраздел «4.1. Условия проведения экспериментов» полностью повторяет соответствующее содержание в главе 2.

6. Диссертационная работа посвящена синтезу высокодисперсных композиционных порошков. Однако в диссертации не приводятся такие параметры порошков, которые характеризуют дисперсность, как удельная поверхность и распределение частиц по размерам.

7. Ранее в работах СамГТУ по азидному СВС был описан такой прием уменьшения разброса продуктов горения, как помещение шихты в газопроницаемую фильтрационную сборку (оболочку), однако в настоящей работе этот прием не применялся, хотя было показано, что использование ПТФЭ приводит часто к большому разбросу продуктов горения на стенки реактора.

Заключение

Указанные замечания не снижают общей ценности диссертационной работы Уваровой И.А. Работа выполнена на достаточно высоком научном уровне,

содержит новые научные знания, автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Уваровой Ирины Александровны «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсных керамических нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC с применением азидов натрия и политетрафторэтилена», представляет собой самостоятельное законченное исследование. Работа соответствует научной специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества и отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г, а ее автор, Уварова Ирина Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата 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,
главный научный сотрудник лаборатории СВС
Института структурной макрокинетики и
проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
РАН, доктор технических наук
(1.3.17. Химическая физика,
горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества)

38.

Закоржевский
Владимир Вячеславович

142432 Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна д.8.
Тел. 8(49652)46-244. Email: zakvl@ism.ac.ru

«26» августа 2026 г.

Подпись г.н.с. ИСМАН Закоржевского В.В. заверяю.

Зам директора ИСМАН по научной работе К.Т.Н.



Сайков
Иван Владимирович