

ОТЗЫВ

официального оппонента **Крутского Юрия Леонидовича**

на диссертацию **Уваровой Ирины Александровны**

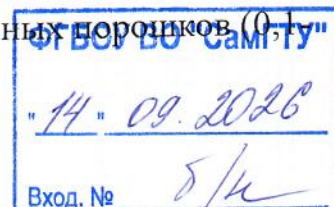
**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ НИТРИДНО-КАР-
БИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC С ПРИМЕНЕ-
НИЕМ АЗИДА НАТРИЯ И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**, представленную
на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состоя-
ний вещества

Актуальность темы диссертации

Ранее, до начала 90-х годов, высокотвердый и тугоплавкий карбид кремния применялся в качестве промышленного абразива и огнеупора. Но в настоящее время в области его использования произошли существенные изменения, что было связано в основном с разработкой различных композиционных керамических материалов на основе карбида кремния, в которых удалось преодолеть недостатки однофазной керамики из этого соединения и существенно расширить области применения карбида кремния, обладающего качественными механическими, термическими, химическими, полупроводниковыми и электромагнитными свойствами. Значительное место среди этих композиционных материалов занимают композиты SiC с нитридами кремния, алюминия и титана: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC . Эти керамические композиты зачастую имеют уникальный набор полезных свойств и применяются сейчас в машиностроении, металлургии, химической промышленности, атомной энергетике, авиации, космонавтике, военном деле, электротехнике, электронике, фотонике, оптоэлектронике, оптических системах.

Производство рассматриваемых керамических композитов основано в большинстве случаев на спекании соответствующих смесей порошков карбида кремния с вышеуказанными нитридами, для чего необходимо уметь предварительно, до спекания, изготавливать исходные композиции (смеси) этих порошков самого различного наперед заданного состава, что является непростой и не всегда до конца решенной задачей. При этом надо иметь в виду, что для получения высокоэффективных керамических материалов требуются как можно более мелкие исходные порошки, в связи с чем важное значение имеет улучшение свойств карбида кремния и композитов на его основе и использование нанопорошков (1-100 нм), а также субмикронных порошков (0,1-1 мкм).

С отзывом ознакомлена,  14.09.2026



1 мкм). Однако в последние годы стали более интенсивно проводиться исследования с применением субмикронных порошков с размером частиц 1-2 мкм, стоимость которых значительно меньше стоимости нанопорошков. В случае высокодисперсных порошков более предпочтительны не *ex situ* механические методы из приготовленных заранее керамических порошков, а *in situ* химические методы прямого синтеза керамических порошков внутри нужной композиции из смеси исходных, значительно более дешевых реагентов. Но пока *in situ* методы используются для изготовления композиционных высокодисперсных порошков в лабораторных условиях и не применяются в промышленном производстве, где по-прежнему производят только монофазные керамические порошки, а композитные керамические порошки получают традиционным *ex situ* подходом смешивания и измельчения составляющих их монофазных порошков. Тем не менее *in situ* химические методы синтеза композитных высокодисперсных порошков являются передовыми и требуют дальнейшего развития, расширения и индустриализации. Когда эта цель будет достигнута, высококачественные композитные высокодисперсные порошки станут коммерчески доступными, что, как ожидается, положительно скажется как на процессе изготовления, так и на эксплуатационных характеристиках производимой композитной керамики.

Одним из перспективных *in situ* процессов является процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) самых разнообразных тугоплавких соединений, в том числе нитридов и карбидов, который идет за счет собственного тепловыделения горения в простом малогабаритном оборудовании и занимает мало времени. Другие известные методы получения карбидов и нитридов (печной способ, плазмохимический синтез, карботермический синтез, осаждение из газовой фазы) характеризуются большим энергопотреблением, сложным оборудованием. Развиваемый в Самарском государственном техническом университете (СамГТУ) азидный СВС (СВС-Аз) с использованием порошка азиды натрия NaN_3 в качестве азотирующего агента и порошков газообразующих галоидных солей фторидов и хлоридов имеет такие отличительные особенности как сравнительно низкие температуры горения, образование большого количества промежуточных паро- и газообразных продуктов реакций, а также конечных побочных конденсированных и газообразных продуктов, разделяющих частицы целевых порошков, что позволяет синтезировать высокодисперсные порошки различных нитридов и карбида кремния. Такой процесс азидного СВС применен и для получения композиций порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC , однако фазовые составы синтезированных высокодисперсных композиций существенно отличаются от расчетных теоретических составов значительно меньшей долей карбида кремния или

его отсутствием, а также наличием большого количества примесей побочных фвз нитрида кремния Si_3N_4 и криолита Na_3AlF_6 . В то же время известно, что применение каталитической добавки порошкового фторорганического полимера политетрафторэтилена (ПТФЭ) $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ 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 использован.

Основная идея диссертации заключается в оригинальном исследовании 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 , TiN-SiC к задаваемому теоретическому составу за счет существенного возрастания содержания фазы SiC и исчезновения нежелательных побочных фаз нитрида кремния и криолита.

Наиболее значимыми результатами диссертации следует признать

1. 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 солей фторидов на активирующую и карбидизирующую добавку органического фторсодержащего полимера ПТФЭ в сжигаемых исходных смесях порошков из соответствующих элементов и азида натрия.

2. Целесообразность использования азида натрия для повышения безопасности процессов СВС с применением ПТФЭ путем нейтрализации токсичных газов фтора и фторида кремния, выделяющихся при термическом разложении ПТФЭ и образующихся в волне горения, за счет связывания фтора в менее опасную водорастворимую соль NaF , удаляемую из продуктов горения водной промывкой.

3. Применение ПТФЭ при частичной замене технического углерода в азидной технологии СВС нитридно-карбидных композиций может значительно сократить расход дорогого и токсичного азида натрия.

4. Экспериментальное доказательство того, что введение добавки ПТФЭ при частичном замещении технического углерода существенно увеличивает содержание карбида кремния и снижает содержание примесей побочных фаз, позволяет определить лучшие варианты шихт, при сжигании которых фазовые составы синтезируемых композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC лучше всего соответствуют их заданному теоретическому составу, чем обеспечивается возможность надежного прогнозирования результатов рассматриваемого применения перспективного процесса

азидного СВС и существенного снижения затрат по доведению этих результатов до практического использования.

5. Экспериментальное нахождение лучших вариантов прессованных шихт для условий их сжигания в реакторе СВС объемом 4,5 литра при давлении азота 3 МПа для синтеза композиций высокодисперсных (менее 1-2 мкм) порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC с мольными соотношениями нитридно-карбидных фаз 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4 с применением соответствующих карбидизирующих смесей в шихтах при частичной замене технического углерода на ПТФЭ.

6. Применение ПТФЭ в некоторых вариантах может приводить к существенным потерям массы твердых синтезированных продуктов вследствие выброса части продуктов газами, интенсивно выделяющимися при горении. В целом разброс при использовании насыпных шихт больше, чем при использовании прессованных шихт. В случаях прессованных шихт выброс тем больше, чем выше содержание ПТФЭ в шихте.

7. Обсуждение возможностей практического применения для получения коммерчески доступных высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC методом азидного СВС с использованием ПТФЭ при значительном уменьшении выброса продуктов газами при горении и ликвидации примесей непрореагировавшего кремния и побочных фаз в некоторых вариантах.

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

Новыми научными результатами, полученными автором, являются

1. Применение политетрафторэтилена в азидном СВС взамен газообразующих галоидных солей фторидов в качестве активирующей и карбидизирующей добавки в исходных смесях порошковых реагентов, состоящих из азидов натрия, порошков кремния, алюминия, титана, технического углерода для синтеза высокодисперсных нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC .

2. Использование азидов натрия для нейтрализации токсичных газов фтора и фторидов кремния, выделяющихся при термическом разложении ПТФЭ и также разлагающегося в волне горения и связывающего фтор в менее опасную водорастворимую соль NaF , удаляемую из твердых продуктов горения водной промывкой.

3. Термодинамические расчеты, которые показали, что для всех составленных стехиометрических уравнений реакций образования нитридно-карбидных композиций с использованием ПТФЭ и азидов натрия адиабатические температуры достаточны для протекания реакций в режиме горения.

4. Проведение экспериментов по установлению влияния содержания ПТФЭ в шихтах различного состава с азидом натрия на температуру и давление при горении шихт, выход массы целевых продуктов горения по отношению к теоретическому, в которых показано, что полное замещение технического углерода на ПТФЭ нецелесообразно.

5. Экспериментальные доказательства того, что составы реальных продуктов реакций могут значительно отличаться от термодинамически рассчитанных, но в целом введение добавки ПТФЭ при частичном замещении технического углерода по сравнению с использованием галоидных солей фторидов существенно увеличивает содержание карбида кремния и снижает содержание примесей побочных фаз в получаемых методом азидного СВС композициях порошков нитридов с карбидом кремния.

6. Экспериментально найденные оптимальные содержания добавок ПТФЭ в шихтах и условия их сжигания, при которых фазовые составы синтезируемых композиций высокодисперсных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC и TiN-SiC лучше всего соответствуют их заданному теоретическому составу.

7. Получение экспериментального подтверждения того, что применение активирующей добавки ПТФЭ в шихтах при горении сопровождается очень высокими температурами и большим газовыделением, что может приводить к существенным потерям массы твердых синтезированных продуктов вследствие их выброса газами.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного сертифицированного научно-исследовательского оборудования, необходимым количеством полученных экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность результатов подтверждается также публикациями в рецензируемых научных журналах.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников из 161 наименования. Диссертация изложена на 236 страницах и содержит 55 рисунков, 35 таблиц и приложений на трех страницах.

По теме диссертации автором опубликовано 10 работ, из них 3 – в рецензируемых изданиях по списку ВАК, в которых материалы диссертации изложены достаточно полно.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Замечания

1. В подразделе «4.2.1 Исследование параметров горения шихт для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ » не проводится сравнение экспериментально определенных температур горения (таблица 4.2) с расчетными адиабатическими температурами (таблица 3.2) в случае использования карбидизирующей смеси (А), в то время как в других случаях карбидизирующих смесей (В) и (С) и полной замены углерода на ПТФЭ такое сравнение T_c и T_{ad} проводится.

2. При таком сравнении T_c и T_{ad} для случая карбидизирующей смеси (С) на стр. 113 написано: «...температуры горения шихт в таблице 4.4 при использовании карбидизирующей смеси (С) были меньше соответствующих адиабатических температур в таблице 3.4 ...», однако на самом деле в таблице 4.4 одна температура горения 2460 К насыпной шихты для соотношения нитридной и карбидной фаз 1:4 была больше адиабатической температуры 2433 К для такой шихты в таблице 3.4.

3. В таблице 4.11 и на рисунках 4.11 и 4.12 не представлены результаты РФА продуктов горения насыпной и прессованной шихт для синтеза композиции $4\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ согласно стехиометрическому уравнению (2.3), в то время как для случаев всех других шихт результаты РФА представлены.

4. В общих выводах заключения диссертации и автореферате диссертации (например, в ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ И ВЫВОДАХ, п. 5) сообщается о потерях (иногда значительных) шихты в виде выбросов при осуществлении реакций. Это явно связано с высокими температурами процессов. Для снижения удельного тепловыделения можно было добавлять к реакционным шихтам инертные добавки – продукты реакции, полученные в предыдущих процессах.

5. В публикации [158] в диссертации и публикации [1] в автореферате ошибочно указан том 18 журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» за 2025 год, на самом деле это том 19.

Отмеченные замечания не снижают высокое качество работы.

Общее заключение по диссертации

Диссертация Уваровой Ирины Александровны соответствует паспорту специальности «1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (технические науки)» по пунктам 4 и 5, имеет внутреннее единство и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по совершенствованию процесса азидного СВС высокодисперсных композиций керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, AlN-SiC , TiN-SiC за счет использования активирующей и карбидизирующей добавки политетрафторэтилена для получения фактического содержания синтезируемых целевых фаз в каждой композиции в соответствии с заданным теоретическим содержанием без примесей побочных фаз, имеющей значение

для развития химической физики и применения горения для получения новых композиционных материалов.

Диссертация соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор, Уварова Ирина Александровна, достойна присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Согласен на включение в аттестационное дело и дальнейшую обработку моих персональных данных, необходимых для процедуры защиты диссертации Уваровой Ирины Александровны.

Доктор технических наук (05.16.06, в настоящее время 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы), доцент, профессор кафедры химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет»

Крутецкий /Крутский Юрий Леонидович/

«07» 09 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

Адрес: Россия, Новосибирск, пр-т К. Маркса 20, 630073

Тел. (383) 346-06-32, E-mail: krutskii@yandex.ru

Подпись Крутского Ю.Л. заверяю

В. В. Крутский, 1-ый проректор НГТУ /

