

ОТЗЫВ

официального оппонента Прибыткова Геннадия Андреевича на диссертационную работу Регера Антона Андреевича на тему: «**Синтез сиалонсодержащих композиций на основе ферросиликоалюминия с добавками оксидов методом СВС и технология материалов на их основе**» по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Актуальность темы диссертационной работы

Сиалон (керамика сложного состава, включающая кремний, алюминий, кислород и азот) обладает некоторыми свойствами, превышающих по уровню свойства простых тугоплавких соединений. Поэтому поиск новых технологических решений получения сиалона, превосходящих традиционные технологии по экономическим показателям и качеству продукта является актуальной проблемой. В диссертационной работе Регера А.А. для получения материалов на основе сиалона использован энергоэффективный и высокопроизводительный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), реализуемый фильтрационным горением в азоте смесей промышленного ферросиликоалюминия с дисперсными оксидами кремния и алюминия. Дополнительным преимуществом предлагаемого способа является дешевизна и доступность используемого порошкового сырья.

Научная новизна работы

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Установлено, что дозированным введением в дисперсную смесь на основе ферросиликоалюминия – ФСА (Si 46,5 масс. %, Al 13,3 масс. %) кислорода оксидами кремния и алюминия (микрокремнезем 22 масс. %, маршалит 10 масс. %, каолин 15 масс. %) с последующим азотированием данной смеси методом СВС достигается получение β -сиалона (β -SiAlON) с выходом целевой фазы ~ 100 масс. % при условиях: давление азота 4 МПа, размер упаковки порошка (диаметр) 40 мм, дисперсность порошка менее 80 мкм, добавка азотированного продукта 20-30 %, добавка фторида аммония 0,5-1 %. Не азотированным продуктом является α Fe.

2. Установлена последовательность химических реакций синтеза сиалона при послойном горении смесей ферросиликоалюминия с дисперсными компонентами оксидов кремния и алюминия при температурах 1970-2070 °С и скоростях распространения фронта волны горения 0,35-0,4 мм/с. Азотирование начинается с образования неустойчивых нитридов железа (300 °С) с последующим их разложением при 500-680 °С. При температурах 800-870 °С происходит синтез нитрида алюминия за счет алюминия из фаз Al_3Fe_2Si и $Al_{0.5}Fe_{0.5}$. В температурном интервале 1000-1450 °С происходит взаимодействие кремния с азотом с образованием фазы нитрида кремния (β -Si₃N₄) при разложении силицидных фаз: FeSi₂, FeSi, Fe₅Si₃ и Fe₃Si. Плавление

образовавшихся частиц железа происходит при температуре выше 1538 °С. При 1595 °С плавится эвтектическая смесь оксидов кремния и алюминия и происходит синтез сиалоновой фазы путем замещения атомов кремния и азота на атомы алюминия и кислорода соответственно с образованием твердого раствора переменного состава.

3. Установлены механизмы образования и кристаллизации сиалоновой фазы в продуктах азотирования смесей ферросиликоалюминия с оксидами кремния и алюминия и добавками предварительно азотированного продукта и фторида аммония при температурах 1890-1925 °С. Образование и рост кристаллов осуществляется как кристаллизацией из железоремниевоего расплава и кислородсодержащей добавки (механизм жидкость–кристалл) так и по механизму «пар-жидкость-кристалл». Образование нитевидных кристаллов происходит по механизму «твердое-жидкость-кристалл» и «газ-кристалл». Добавка фторида аммония разлагается в волне горения с выделением легколетучих газов, которые проделывают дополнительные каналы фильтрации к зоне химической реакции, тем самым увеличивая количество азота в продуктах горения. Введение добавки фторида аммония приводит к увеличению доли протекания азотирования по механизму «газ кристалл».

Достоверность результатов исследований

Достоверность результатов подтверждается проведением статистической обработки полученных результатов многократно повторенных экспериментов и отсутствием противоречий с имеющимися литературными данными и общепринятыми представлениями о физико-химических процессах при горении. Эксперименты и исследования были проведены на сертифицированном оборудовании и приборах для структурных исследований.

Научная значимость.

В данной диссертационной работе получены новые данные о процессах азотирования в режиме горения смесей порошков ферросиликоалюминия с дисперсными оксидами кремния и алюминия, обеспечивающих синтез сиалоновой фазы до ~ 100% при дополнительной активации синтеза сиалона азотсодержащими добавками - предварительно азотированного продукта и фторида аммония.

Практическая значимость.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

1. Разработаны состав и технология азотирования композиции ферросиликоалюминия с дисперсными добавками (микрокремнезем, маршалит и каолин) с максимальным выходом сиалоновой фазы в продукте;
2. Разработана технология получения дисперсных чистых сиалоновых материалов кислотным обогащением продуктов азотирования;
3. По разработанной технологии получена опытная партия сиалоновых материалов (композиционных спёков, пористых и чистых сиалонов) методом

СВС на основе ферросиликоалюминия и кислородсодержащих добавок в установке постоянного давления объёмом 20 литров.

4. Материалы, полученные по разработанной технологии, использованы в качестве фотокатализатора, носителя катализатора и абразивного материала.

Общая характеристика диссертационной работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования, показана степень разработанности тематики, сформулированы цели и задачи, представлена научная и практическая значимость результатов работы.

В первой главе «Научные и практические разработки по синтезу и применению сialона» обобщены литературные данные о структуре, свойствах, применению и способах получения сialона и материалов на его основе. Подробно описаны основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Отмечены преимущества метода СВС и его применимость для получения сialона и материалов на его основе. Обобщена информация по применению ферросплавов в процессах фильтрационного СВС азотирования.

Во второй главе «Характеристики исходных материалов, методы исследования и методология работы» приведены характеристики исходных материалов: ферросиликоалюминия, кислородсодержащих добавок (микрокремнезем, маршалит и каолин), азотсодержащих добавок (предварительно азотированные материалы и фторид аммония) и газообразного азота. Описана методика проведения СВС азотирования и методы исследования исходных и полученных материалов.

В третьей главе «Физико-химические процессы азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения» представлены результаты исследования процессов азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения при различных условиях (состав и давление) газовой среды и характеристик компакта порошка. Проведен анализ фазового состава и содержания азота в продуктах горения на основе ферросиликоалюминия, определены значения максимальных температур горения. Определены критические и оптимальные параметры горения ферросиликоалюминия. Обсужден механизм азотирования ферросиликоалюминия.

В четвертой главе «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сialона азотированием композиций ферросиликоалюминия с оксидами кремния и алюминия» представлены результаты исследования влияния азот- и кислородсодержащих добавок на химический и фазовый состав продуктов горения. Проведен анализ на содержание азота и кислорода в продуктах синтеза, определен фазовый состав и представлены микроструктуры продуктов горения. Определен состав исходной порошковой смеси, использование которой приводит к получению двухфазного материала – β -SiAlON и α -Fe с содержанием азота близким к максимальному теоретически рассчитанному значению.

В пятой главе «Получение сialонсодержащих материалов азотированием смесей ферросиликоалюминия с оксидами в режиме горения» представлены технологические режимы получения сialоновых материалов в виде

дисперсных чистых порошков сиалона и сиалоновых материалов с заданной пористостью методом СВС в полупромышленном реакторе объёмом 20 литров. Показано применение полученных по разработанной технологии материалов в качестве фотокатализаторов, носителей катализаторов и абразивов.

В заключение изложены основные итоги диссертационной работы и обозначены направления дальнейших исследований.

Основные положения и результаты диссертации доложены на 6 конференциях различного уровня и опубликованы в 5 научных статьях, в том числе 3 - в журналах первого и второго квартилей.

Диссертация Регера А.А. оформлена в соответствии с требованиями ГОСТ 7.0.11-2011. Автореферат соответствует основному содержанию диссертационной работы. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.14 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Личный вклад автора.

Автор диссертационной работы принимал участие в формировании темы и постановке цели и задач, лично провёл анализ литературы, синтез и обработку и экспериментальных результатов, на основе которых были разработаны основы технологии получения сиалоновых материалов методом СВС в порошковых смесях ферросиликоалюминия и мелкодисперсных кислородсодержащих добавок, участвовал в подготовке материалов для публикации в научных журналах. Общий вклад автора в публикации научных результатов составляет 70 %. Формирование темы, цели задач и выводов были проведены совместно с научным консультантом и научным руководителем.

Замечания по диссертации и автореферату

По содержанию диссертации имеются следующие замечания:

1. Согласно таблицам 2.3 и 2.5 микрокремнезем и каолин имеют значительное содержание примесей: 9,3 % и 16 %, соответственно. Возникает вопрос, что это за примеси и как они могут влиять на протекание реакций и фазовый состав продуктов синтеза.
2. В методической части работы отсутствует описание методики количественного рентгеноструктурного фазового анализа и методик обработки первичных дифракционных данных. Поэтому неясна степень достоверности количественного содержания фаз, которое приведено в таблицах 4.1 – 4.10. с точностью до сотых долей процента.
3. В разделе 3.3.2 описана стадийность протекания реакций при азотировании ферросиликоалюминия в режиме горения. При этом использованы данные дифференциальной сканирующей калориметрии, фиксирующие тепловые эффекты реакций, протекающих при нагреве. Однако, так как *in-situ* идентификации фаз, возникающих в декларируемых реакциях, не проводилось, то прямых доказательств достоверности представленной последовательности реакций в работе нет. Для

подтверждения предлагаемой стадийности следовало бы указать справочные данные о тепловых эффектах этих реакций и сравнить эти данные с данными ДСК.

Кроме замечаний по существу работы имеются следующие замечания по ее оформлению:

- Довольно многочисленные ошибки в тексте (пропуски букв, знаков препинания и т.д.)
- Неудачные или неясные формулировки отдельных предложений и стилистические ошибки;
- Недостаточно информативные подписи к некоторым рисункам (№ 4.1-4.5 и другие в разделе 4 – не указано давление азота) и таблицам (№ 2.1, 4.6.)

Указанные недостатки не изменяют общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение.

На основе вышеизложенного считаю, что диссертация «Синтез силаносодержащих композиций на основе ферросиликоалюминия с добавками оксидов методом СВС и технология материалов на их основе» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, согласно пункту 2.1 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, а *Регер Антон Андреевич* заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Я, *Прибытков Геннадий Андреевич*, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

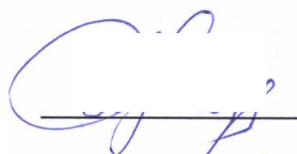
Официальный оппонент, д.т.н., главный научный сотрудник
лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук

Почтовый адрес: 634055, г. Томск, Академический проспект, д. 8/3

Телефон: 8

E-mail: gapribyt@mail.ru

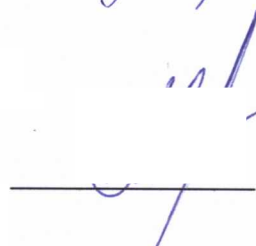
Дата «26» октября 2023 г.

 (Прибытков Г.А.)

Подпись Г.А. Прибыткова 

Ученый секретарь ИФПМ СО РАН

Матолыгина Наталья Юрьевна, к.ф.н.

 (Матолыгина Н.Ю.)