

ОТЗЫВ

официального оппонента Жукова Ильи Александровича на диссертационную работу

Регера Антона Андреевича

«Синтез сиалонсодержащих композиций на основе ферросиликоалюминия с добавками оксидов методом СВС и технология материалов на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность диссертационной работы заключается в установлении составов и разработке научно-технологических подходов синтеза сиалонсодержащих композиций методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза азотированием ферросиликоалюминия с добавками дисперсных оксидов кремния и алюминия. β -сиалон-оксинитрид кремния и алюминия является востребованным материалом, который обладает уникальными физико-химическими свойствами: повышенной твердостью, высокой прочностью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, стойкостью в условиях высоких температур и т. д. Композиты на основе сиалона перспективны для использования в современных технологиях керамических материалов. Одним из перспективных способов сиалоновых материалов является метод фильтрационного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Главное отличие СВС от традиционных методов состоит в том, что синтез сиалона осуществляется не в высокотемпературном поле при длительном нагреве, а в волне горения при экзотермическом взаимодействии порошков металлов и сплавов с азотом.

Научная новизна результатов диссертационного исследования.

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 -SiAlON 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 послыном 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 - Si_3N_4) при разложении силицидных фаз: $FeSi_2$, $FeSi$, Fe_5Si_3 и Fe_3Si . 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 закономерности 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. Установленные закономерности определяют, что образование и рост кристаллов осуществляется как кристаллизацией из железокремниевого 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 зонам 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 полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается использованием современных общеизвестных аналитических методик, элементов теории планирования экспериментов и математической статистики, повторяемостью результатов, отсутствием противоречий результатов ранее опубликованным данным в научной литературе.

Научная значимость работы определяется тем, что 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.

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 спеков, пористых и чистых сиалонов) методом СВС на основе ферросиликоалюминия и кислородсодержащих добавок в установке постоянного давления объемом 20 литров.

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

Анализ содержания работы. Диссертация является законченным научным исследованием, изложена в логической последовательности с анализом полученных результатов. Объем диссертационной работы 131 страница и включает 60 рисунков и 23 таблиц. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, заключения, списка сокращений и терминов, списка литературы (133 источника) и одного приложения. Автореферат соответствует содержанию

диссертационной работы. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

В первой главе соискатель провел анализ научной литературы по теме диссертации. Во второй главе приведена характеристика исходных материалов, рассмотрен объект и методы исследований, приведена методология диссертационной работы. В основе методологии диссертационной работы лежит рабочая гипотеза, что дисперсный ферросплав – ферросиликоалюминий (ФСА), содержащий 46.5 масс. % кремния и 13.3 масс. % алюминия (промышленная марка ФС45А15), потенциально пригоден для синтеза сиалона при азотировании методом СВС при условии введения кислорода в исходную смесь оксидами кремния и алюминия. Что определяет последовательность этапов исследований: вначале исследование процесса азотирования ФСА затем смесей с маршалитом, микрокремнеземом и каолинитом с определением фазового состава продуктов. Результаты исследований соискателя приведены в главах 3 и 4. Глава 5 содержит результаты данные о **получении сиалонсодержащих материалов и порошков азотированием смесей ферросиликоалюминия с оксидными компонентами в режиме горения и их практическом применении**. Заключение содержит основные результаты и выводы. Научные положения и выводы соответствуют ее содержанию. Представляют интерес для науки и практики следующие установленные эффекты, зависимости и новые данные.

1. Данные о граничных количествах компонентов, содержащих оксиды кремния и алюминия (микрокремнезем- 20 ± 2 масс. %, маршалит -10 ± 1 масс. %, каолин -15 ± 1 масс. %), с выходом β -сиалона ~ 100 масс. % при азотировании смеси на основе ферросиликоалюминия – ФСА (Si 46,5 масс. %, Al 13,3 масс. %) в режиме горения.

2. Последовательности протекания химических реакций при горении смесей ферросиликоалюминия с компонентами оксидов кремния и алюминия с ростом температуры: при $300\text{ }^\circ\text{C}$ образование неустойчивых нитридов железа и последующим их разложением при $500\text{--}680\text{ }^\circ\text{C}$, при $800\text{--}870\text{ }^\circ\text{C}$ синтез нитрида алюминия за счет алюминия из $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$, $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, В интервале $1000\text{--}1450\text{ }^\circ\text{C}$ взаимодействие кремния с азотом с образованием фазы нитрида кремния ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), при $1595\text{ }^\circ\text{C}$ плавление эвтектической смеси оксидов кремния и алюминия далее до $1025\text{ }^\circ\text{C}$ синтез сиалоновой фазы путем замещения атомов кремния и азота на атомы алюминия и кислорода соответственно с образованием твердого раствора.

3. Механизмы синтеза и кристаллизации сиалоновой фазы при горении смесей ФСА с компонентами оксидов кремния, алюминия и добавками 11 предварительно азотированного продукта и фторида аммония при температурах $1890\text{--}1925\text{ }^\circ\text{C}$. Образование и рост кристаллов осуществляется как кристаллизацией из железокремниевое 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». Разложение фторида аммония с выделение легколетучих газов активизирует механизм «газ-кристалл».

По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей, входящих в список ВАК, 3 из которых входят в базу данных Scopus/Web of Science. Количество публикаций в материалах конференций 6.

Автор диссертационной работы принимал участие в формировании темы и постановке цели и задач. Автор лично провёл анализ литературы, синтез, обработал и интерпретировал экспериментальные результаты и разработал основы технологии получения сиалонных материалов методом СВС на основе ферросиликоалюминия и мелкодисперсных кислородсодержащих добавок. Результаты диссертационной работы были опубликованы в научных статьях. 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 и вопросы по диссертационной работе.

1. В главе 2 (стр.31 диссертационной работы) указано, что объектом исследования является ферросплав промышленной марки ФС45А15, что является не совсем корректным исходя из содержания диссертационного исследования, более корректным было бы указать в качестве основных объектов исследования – продукты СВ-синтеза и сам процесс.

2. В главе 3 и 4 приведены различные зависимости ... от скорости горения или скорости горения, например, от дисперсности порошка (рисунок 3.9, стр.50 диссертации), при этом ни на одной из приведенной зависимости не представлены доверительные интервалы. В главе 2 указано, что ошибка измерения температуры горения составляет 9 %, в этом случае, например, рисунок 3.9 максимальная температура горения никак не зависит от дисперсности, так как доверительный интервал составляет $\sim \pm 190$ °С.

3. В таблице 4.2 (стр. 79 диссертации) и других таблицах с данными о фазовом составе приведены данные о содержании основных фаз с точностью 0.01 %, какая погрешность определения содержания фаз в продуктах горения? (таких данных в разделе методики исследований не приведено).

4. В п.1 научной новизны приведены данные о выходе целевой фазы (β -SiAlON) 100 % из приготовленной порошковой шихты, при этом указано, что не азотированным продуктом является α -Fe.

5. В главе 5 содержатся данные составляющие научные аспекты технологии сиалонсодержащих материалов и порошков, но не приведено общепринятых данных (когда речь идет о порошковой технологии), таких как дисперсность (гистограммы распределения), морфология и т.п. Кроме того, полезно было бы привести сравнительную технико-экономическую оценку предложенных научно-технологических подходов получения с используемыми на сегодняшний день в промышленности; применение материалов класса SiAlON представляет интерес при изготовлении конструкционных керамик, проводились ли исследования в этом направлении?

Указанные замечания не ставят под сомнение научные и практические результаты диссертационного исследования.

Принимая во внимание вышеизложенное, считаю, что диссертация «Синтез сиалонсодержащих композиций на основе ферросиликоалюминия с добавками оксидов методом СВС и технология материалов на их основе» на соискание ученой степени кандидата технических наук соответствует критериям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного

Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 №842 (ред. 11.09.2021г.) и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 2.1 Порядка присуждения ученым степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Диссертация является законченной научно квалификационной работой, а ее автор Регер Антон Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Я, Жуков Илья Александрович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент, заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», доктор технических наук (специальность 05.16.09 – Материаловедение (химическая технология)); 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36; (3822) 52-98-52; gofra930@gmail.com; <http://www.tsu.ru>.

«03» 11 2023 г.

Жуков Илья Александрович

Подпись И. А. Жукова удостоверяю
Ученый секретарь ученого совета
ФГАОУ ВО НИ ТГУ

Сазонтова Наталья Анатольевна

Сведения об организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»; 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36; (3822) 52-98-52; rector@tsu.ru; <http://www.tsu.ru>.