

ОТЗЫВ

дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.24

Гынгазова Сергея Анатольевича

на диссертацию Регера Антона Андреевича **«Синтез сиалонсодержащих композиций на основе ферросиликоалюминия с добавками оксидов методом СВС и технология материалов на их основе»**,
представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность темы диссертационной работы

Технологии получения материалов методом СВС широко применяются на практике, постоянно развиваются и улучшаются. Материалы на основе нитридов характеризуются стабильностью диэлектрических свойств, высокой механической прочностью, термостойкостью, химической стойкостью в агрессивных средах. Синтез сиалона и сиалонсодержащих материалов методом СВС является актуальным и востребованным в настоящее время.

Диссертационная работа **«Синтез сиалонсодержащих композиций на основе ферросиликоалюминия с добавками оксидов методом СВС и технология материалов на их основе»** Регера Антона Андреевича является актуальной, так как направлена на решение задач разработки технологии получения сиалоновых материалов азотированием ферросиликоалюминия с дисперсными оксидами кремния и алюминия методом СВС с меньшими энергозатратами.

Общая методология и методика исследования соответствуют современному уровню развития науки и техники, используемые подходы к решению поставленных задач научно обоснованы. Объём 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.

В диссертационной работе Регера Антона Андреевича выдвинута и проверена на работоспособность гипотеза о том, 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. В соответствии с этим была определена последовательность этапов исследований: вначале исследование процесса азотирования ФСА, затем смесей с маршалитом, микрокремнеземом и каолинитом с определением фазового состава продуктов.

Цель диссертационной работы состояла в установлении составов и разработке технологии синтеза сиалонсодержащих композиций методом

СВС азотированием ферросиликоалюминия с добавками дисперсных оксидов кремния и алюминия.

Успешному достижению заявленной цели работы способствовали грамотно поставленные задачи и последовательность в методологии исследования.

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

В главе 1 «Научные и практические разработки по синтезу и применению сиалона» обобщены литературные данные о структуре, свойствах, применению и способах получения сиалона и материалов на его основе. Подробно описаны основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Отмечены преимущества метода СВС и его применимость в получение сиалона 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.

В третьей главе «Физико-химические процессы азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения» представлено исследование процессов азотирования ферросиликоалюминия в режиме горения при различных условиях газовой среды и характеристик компакта порошка и механизм азотирования ферросиликоалюминия. Проведен анализ фазового состава и содержания азота в продуктах горения на основе ферросиликоалюминия и получены значения максимальных температур горения. Определены критические и оптимальные параметры горения ферросиликоалюминия.

В четвертой главе «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сиалона азотированием композиций ферросиликоалюминия с оксидами кремния и алюминия» представлено исследование 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 приближенным к максимальному теоретически рассчитанному значению.

В пятой главе «Получение сиалонсодержащих материалов азотированием смесей ферросиликоалюминия с оксидами в режиме горения» представлена технология получения сиалоновых материалов методом СВС в

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

В разделе «Заключение» изложены основные итоги диссертационной работы и обозначены направления дальнейших исследований.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Научные положения, выносимые на защиту, основаны на корректном анализе результатов экспериментальных исследований и корректных математических расчетах, поэтому являются вполне обоснованными. Экспериментальные данные получены с использованием современного диагностического, технологического и измерительного оборудования. Выявленные закономерности подтверждены экспериментальными результатами. Полученные автором экспериментальные данные согласуются с основными теоретическими положениями, между собой и сопоставимы с данными других исследователей, где сопоставление возможно. Выводы и заключения являются логичными, последовательными и отражают суть проведенных исследований.

Научная новизна полученных результатов

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 СВЧ 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 - 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 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 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 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».

Значение выводов и рекомендаций, полученных в диссертации, для науки и практики.

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.

Разработаны состав и технология азотирования композиции ферросиликоалюминия с дисперсными добавками (микрокремнезем, маршалит и каолин) с максимальным выходом сиалоновой фазы в продукте.

Разработана технология получения дисперсных чистых сиалоновых материалов кислотным обогащением продуктов азотирования.

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.

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

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, не вызывает сомнений, так как она обеспечивается корректностью постановки задач, хорошим согласием результатов экспериментальных и теоретических исследований.

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

Автореферат соответствует основному содержанию диссертационной работы.

Соответствие диссертации и автореферата паспорту специальности.

По тематике, объектам и области исследования, разработанным автором новым научным положениям, научной и практической значимости,

диссертация соответствует п.п. 1-3 паспорта научной специальности 2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Замечания по диссертации

По диссертационной работе и тексту автореферата диссертации Регера Антона Андреевича следует высказать несколько критических замечаний:

1. По технике эксперимента возникает вопрос насколько корректно использовать термопару для контроля температуры во время реализации СВС. Измерения термоэдс обычно характеризуются большой инерционностью. В этой связи целесообразно было более подробно в работе остановиться на вопросе контроля температуры.
2. На графиках рисунков 3.2-3.9, 4.1, 4.2, 4.5-4.8, 4.13, 4.14, 4.16, 4.17 диссертации и рисунков 1, 4, 10, 12-14 автореферата не приведены доверительные интервалы. Проводилась ли статистическая обработка экспериментальных результатов?
3. На рисунке 3.12 диссертации представлены рентгенограммы, которые далее обсуждаются по тексту. Восприятие материала заметно улучшилось бы, если бы эти рассуждения были бы проиллюстрированы табличными данными на основе рисунка 3.12.
4. На микрофотографии, представленной на рисунке 4.29а диссертации неверно указан масштаб.
5. Восприятие диссертационной работы улучшилось бы, если бы в конце каждой главы, где представлены оригинальные результаты, были приведены ссылки на публикации автором этих результатов.

Заключение

Отмеченные недостатки не касаются основных результатов и выводов, не затрагивают принципиального существа диссертации и не снижают высокую оценку проведенного исследования. Указанные замечания не снижают ценности работы.

Автореферат полностью отражает содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы, а публикации автора в достаточном объеме это представляют. Диссертация хорошо апробирована.

Представленные в работе результаты исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы. Работа выполнена на высоком теоретическом, экспериментальном и профессиональном уровне. В диссертации соблюдаются принципы соответствия поставленной цели, задачи исследования и полученных результатов исследования.

Считаю, что диссертационная работа Регера Антона Андреевича «Синтез силонсодержащих композиций на основе ферросиликоалюминия с добавками оксидов методом СВС и технология материалов на их основе» является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, имеющим важное научное и практическое значение, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 2.1 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, а ее соискатель

заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»

Я, С.А. Гынгазов, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Ведущий научный сотрудник
проблемной научно-исследовательской
лаборатории электроники, диэлектриков
и полупроводников
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; (3822) 60-63-33; tpu@tpu.ru, www.tpu.ru,
Доктор технических наук, 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Гынгазов Сергей Анатольевич

Дата 30.10.2023 г.

Подпись С.А. Гынгазова
удостоверяю

Ученый секретарь ТПУ
Е. А. Кулинич