

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.060.04 на базе
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук (ИМЕТ РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 31 мая 2018 года №7-2018

О присуждении Шокодько Александру Владимировичу, гражданство РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Окислительное конструирование компактных керамик на основе нитридов V, Nb, Ta и Ti» по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» принята к защите 20 марта 2018 года, протокол № 4-2018, диссертационным советом Д 002.060.04 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, созданным приказом Минобрнауки РФ №714/нк от 02.11.2012 г.

Соискатель, Шокодько Александр Владимирович, 1985 года рождения, в 2009 году завершил обучение на физико - техническом факультете Воронежского государственного технического университета с присвоением квалификации «инженер - физик» по специальности «Физика металлов». В 2009 году поступил в очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. С 2012 г. по настоящее время Шокодько Александр Владимирович работает в должности младшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного

учреждения науки **Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)**.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки **Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук**.

Научный руководитель – доктор химических наук, академик РАН, главный научный сотрудник ИМЕТ РАН **Солнцев Константин Александрович**.

Научный консультант кандидат технических наук **Чернявский Андрей Станиславович**.

Официальные оппоненты:

1) **Петржик Михаил Иванович**, доктор технических наук, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования “Национальный исследовательский технологический университет Московский институт стали и сплавов (МИСиС)”;

2) **Тарасовский Вадим Павлович**, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент кафедры материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский политехнический университет», дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук**, г. Черноголовка (ИСМАН), в своем положительном заключении, составленном доктором технических наук, заведующим лабораторией СВС **Лоряном Вазгеном Эдвардовичем** и утвержденном ВРИО директора ИСМАН, член – корреспондентом РАН **Алымовым Михаилом Ивановичем**, отмечает, что диссертация **Шокодько Александра Владимировича**

представляет собой законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, в которой решена важная научная и практическая задача по разработке способа получения компактных нитридов тугоплавких металлов (ванадий, ниобий, тантал и титан) с применением подхода окислительного конструирования и изделий из них, выводы экспериментально доказаны и обоснованы. Диссертация соискателя отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук и соответствует паспорту специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и требованиям пп. 9–14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. №842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 28 августа 2017 года №1024), а ее автор, Шокодько Александр Владимирович, заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Ведущая организация в своем положительном заключении делает соискателю ряд замечаний следующего содержания:

1. Было бы полезно провести сопоставление результатов представленной работы с данными работ по электротермографическому азотированию металлических (Ti, Zr, Nb, Ta) проволок (работы А.Г. Мержанова, Ю.М. Григорьева, С.Г. Вадченко).

2. Для выбора оптимальных условий азотирования образцов следовало бы проанализировать имеющиеся литературные данные по диффузии азота в металлы при разных температурах (например: С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский «Азотирование тугоплавких металлов»).

Соискателем Шокодько А.В. по теме диссертации опубликованы материалы в 20 работах, в том числе в 5 статьях в российских научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ. Кроме того,

материалы исследования прошли обсуждение на 11 всероссийских и международных конференциях, посвященных проблемам керамических материалов. Опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Основные публикации по теме диссертации:

1. **Шокодько, А.В.** Получение нитридов ниобия одностадийным методом/ А.В. Шокодько, Л.И. Шворнева, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев// Перспективные материалы. - 2012. - № 3. С. 87-91. Соискателем подготовлены и проведены эксперименты, при непосредственном участии проведена интерпретация результатов рентгеновской дифракции и проведен комплекс измерений механических свойств полученных образцов.

2. **Шокодько, А.В.** Получение компактного нитрида ванадия с применением подхода окислительного конструирования и исследование его свойств/ А.В. Шокодько, А.А. Ашмарин, А.С. Чернявский, Л.И. Шворнева, Г.Ю. Юрков, К.А. Солнцев// Перспективные материалы. - 2013. - № 1. С. 80-84. Соискателем подготовлены и проведены эксперименты, при непосредственном участии проведена интерпретация результатов рентгеновской дифракции и проведен комплекс измерений механических свойств полученных образцов.

3. **Шокодько, А.В.** Получение массивных образцов нитридов металлов с применением подхода окислительного конструирования/ А.В. Шокодько, А.А. Ашмарин, А.С. Чернявский, Л.И. Шворнева, А.И. Огарков, А.А. Коновалов, К. А. Солнцев// Перспективные материалы. - 2013. - № 3. С. 80-84. Соискателем разработана и изготовлена лабораторная установка для азотирования массивных образцов, проведены эксперименты. При участии проведены комплексные исследования, и анализ полученных результатов.

4. **Шокодько, А.В.** Лабораторная установка для синтеза керамики и металлокерамических композитов методом резистивного нагрева/ А.В. Шокодько, К.Б. Кузнецов, К.А. Шашкеев, С.В. Шевцов, А.И. Огарков, И.А. Ковалев, А.В. Костюченко, Н.А. Овсянников, Г.П. Кочанов, А.И. Ситников, Г.Ю. Юрков, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев// Физика и химия обработки

материалов. -2015. -№1. С. 97-100. Соискателем предложена новая схема подачи газов для проведения экспериментов в различных газовых смесях.

5. Кузнецов, К.Б. Одностадийный процесс синтеза керамики на основе нитридов титана, циркония и гафния заданной формы/ К.Б. Кузнецов, **А.В. Шокодько.**, А.А. Ашмарин, А.И. Огарков, К.А. Шашкеев, С.В. Шевцов, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев// Перспективные материалы. - 2015. - № 2. - С. 70-78. Соискателем подготовлен и реализован эксперимент по получению полых керамических образцов, при его непосредственном участии проведена интерпретация результатов экспериментов.

На автореферат диссертации Шокодько А.В. поступило 8 отзывов. Все отзывы положительные; имеются рекомендации и замечания.

1. Отзыв доцента кафедры междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, кандидата химических наук, Путляева Валерия Ивановича, содержит следующие замечания:

- в главе пять приведены средние значения показателей механических свойств полученных нитридов в частности модуля Юнга и значения твердости по результатам наноиндентирования, из реферата не вполне ясно проводилось ли сравнение данных показателей с таковыми для нитридной керамики, полученной другими способами.

- из текста реферата неясны показатели уплотнения и рекристаллизации: значения плотности нитридного слоя и средние размеры зерен керамики.

2. Отзыв профессора кафедры физики ВГТУ, доктора физико-математических наук, профессора Кущева Сергея Борисовича, содержит следующие замечания:

- в работе обсуждается роль оксидного слоя на поверхности ниобия как барьера для диффузии азота в объем металла, однако данные исследования

химического состава и структуры, подтверждающие наличие оксидного слоя, не приводятся.

- несмотря на ряд оригинальных подходов к азотированию тугоплавких металлов, предлагаемые способы не получили отражение в патентах и не были внедрены в технологические процессы на предприятиях.

3. Отзыв кандидата технических наук, инженера 1 категории Центрального научно-исследовательского института конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Бобковой Татьяны Игоревны, содержит следующие замечания:

- в таблице 5 автореферата приведен рассчитанный по дифрактограммам состав основных фаз образцов, однако не указано, каким методом был этот расчет произведен.

- на рисунке 9 трудно различима размерная шкала изображений.

4. Отзыв профессора кафедры «Материаловедения и технологии новых материалов» МАИ, доктора технических наук, профессора Бецофена Сергея Яковлевича, содержит следующие замечания:

- в таблице 4 представлены рассчитанные из уширения дифракционных линий размеры областей когерентного рассеивания, что не несет никакой полезной информации, никак не обсуждается и поэтому без этой таблицы текст только бы выиграл.

5. Отзыв доцента кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова, кандидата химических наук Носиковой Любови Анатольевны, содержит следующие замечания:

- в автореферате недостаточно точно описана область применения получаемых соединений. Так отмечено, что исследуемые нитриды используются в качестве сверхпроводников, при этом не отмечено, что только у нитрида ниобия критическая температура имеет приемлемые

значения. Использование в качестве носителей катализаторов нитридов Ta, Nb, V, Ti экономически нецелесообразно, так как в промышленности достаточно менее дорогих керамических материалов.

- в автореферате нет информации, какой материал и каких марок подвергался азотированию, следовательно, не хватает информации о химическом составе исходных образцов.

- в качестве недостатка традиционных методов получения изделий из нитридов металлов была указана трудность компактирования изделий сложной формы, и в виде альтернативы диссертантом предложен метод прямого резистивного нагрева образцов. Стоит отметить, что данный метод также не может применяться к изделиям сложной формы, так как изменения в сечении образцов приводят к локальному перегреву, нарушению сплошности, короблению изделия, либо ухудшению его структуры. Кроме того, после его использования требуется дополнительная операция - отжиг. То есть предложенный метод также не универсален и имеет ряд недостатков, но дополняет уже имеющиеся методы синтеза.

- на странице 12 автореферата описание изменения свойств при азотировании ванадия не согласовано. Так диссертант подчеркивает, что проведение эксперимента при 750-800°C приводит к получению образцов с низкой прочностью и твердостью, затем при повышении температуры до 1350°C механические свойства растут, и далее в тексте указано, что микротвердость материала, полученного при 1450-1550°C, соответствует таковой для азотирования при 750-1350 °C. Возможно, если бы был приведен график изменения свойств в ходе эксперимента, заключение диссертанта было бы более понятным.

- интересный эксперимент по изготовлению полых образцов на основе нитрида ниобия приведен на стр. 21 автореферата, но и здесь не до конца объяснено данное явление. Возможно – это эффект Френкеля, т.е. появление порового пространства при разнице в диффузионных потоках. Также не

доказано, что у диссертанта образуется именно нитрид, а не оксонитрид ниобия (метод рентгенофазового анализа в данном случае не дает достоверных ответов, ведь и кислород как легкий атом образует с исследуемыми металлами области гомогенности, достаточно сложно различимые при РФА).

- в списке работ, опубликованных автором, две статьи (под номерами 2,3) имеют одинаковые выходные данные.

- текст автореферата содержит не согласованные предложения, не всегда читаются рисунки, что оставляет впечатление не выверенного в спешке текста. При этом видно, что исследовательская работа проделана большая, трудоемкая, а значит и оформление результатов должно соответствовать.

6. Отзыв доктора технических наук, профессора заведующего кафедрой химических технологий тугоплавких неметаллических и силикатных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования “Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)”, Пантелеева Игоря Борисовича, содержит следующие замечания:

- при прямом пропускании электрического тока через исходный образец титана (с. 9) в течении 1-3 мин. достигается температура 2100 °С, как автор избегает расплавления образца с учетом температуры плавления титана 1670 °С?

- в таблице 1 для точек 3-7 содержание азота не менее 85 мас.%. Для нитрида титана стехиометрического состава содержание азота составляет 22,6 мас.%. Какие фазы, по мнению автора, фиксируются в изученных точках?

- как автор предусматривает в разработанной установке защиту от окисления тоководов и зажимов?

7. Отзыв кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), Бойцовой Ольги Владимировны, содержит следующие замечания:

- на стр. 6 указано: результаты работы представлены в 5 статьях, однако в списке на стр. 27 содержится лишь 4. Пункты 3 и 4 совпадают.

- в подписях рисунка 4 использован мелкий неразборчивый шрифт. Область 5, судя по данным таблицы 1, может относиться к межкристаллической прослойке. В автореферате она обозначена как область кристаллита.

- на стр. 11 в обсуждении состава материалов на основе Ti-N указано, чему соответствует область кристаллитов, но не уточнено чему может соответствовать область межкристаллического пространства и почему содержание азота в 5-7 раз ниже.

- стр. 25. Говорится о «низких механических свойствах» нитридов тантала. Не уточняется, о каких конкретно свойствах и в каком контексте использовано слово «низких».

- при обсуждении данных рентгеновской дифракции и расчете ОКР, ни в одном из случаев не приведены ошибки и погрешности данных, не указано использование образцов сравнения и т.д. Особенно чувствительно отсутствие данной информации для оценки микронапряжений в полученных материалах.

- текст автореферата содержит стилистические неточности и пунктуационные ошибки.

8. Отзыв заведующего кафедрой неорганической химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», доцента, доктора химических наук, Румянцева Евгения Владимировича, содержит следующие замечания:

в работе не рассматривается возможность варьирования шероховатости формы исходных металлов, используемых для получения изделий. Неясно, какое влияние это окажет на качество и прочностные свойства получаемых изделий из нитридов. Кроме того, в автореферате не представлены термические и электрофизические свойства полученных нитридных керамик, возможно, эти данные имеются в диссертационной работе.

Выбор ведущей организации и официальных оппонентов

ИСМАН является одной из ведущих организаций в вопросах получения функциональных керамических материалов методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза; синтеза и модификации керамических материалов в условиях высоких динамических давлений. Петржик Михаил Иванович – известный специалист в области материаловедения, изучения механических свойств поверхности наноматериалов. Тарасовский Вадим Павлович - известный специалист в области керамических материалов различного функционального назначения.

Выбор обосновывается их компетенцией, наличием публикаций и достижений в области разработки и применения новых материалов. Высокая научная квалификация и авторитет официальных оппонентов и ведущей организации позволяет им объективно оценить научную и практическую значимость представленной в диссертационный совет работы.

В дискуссии по диссертационной работе приняли участие

д.х.н. Каргин Ю.Ф., заведующий лабораторией физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН, **д.х.н. Кецко В.А.**, заведующий центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН, **д.х.н. Казин П.Е.**, профессор кафедр неорганической химии МГУ, **д.т.н. Красный Б.Л.**, генеральный директор ООО НТЦ «БАКОР», **д.х.н. Падалко А.Г.**, заведующий лабораторией физикохимии барометрических процессов ИМЕТ

РАН, д.х.н., академик РАН Бузник В.М., советник Генерального директора Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов (ВИАМ), к.т.н. Бендовский Е.Б., д.х.н. Беляков А.В., заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, д.ф.-м.н. Белоусов В.В., заведующий лабораторией функциональной керамики ИМЕТ РАН, д.т.н., чл.-корр. РАН Алымов М.И., директор ИСМАН г.Черноголовка.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработан** одностадийный способ получения нитридов требуемого фазового состава с сохранением заранее заданной геометрии образца путем азотирования металлов V, Nb, Ta, Ti;
- **разработана** и создана установка на базе печи СШВЭ-1.2,5/25-ИЗ УХЛ1 для получения компактных нитридов металлов с площадью поперечного сечения $\sim 18\text{мм}^2$;
- **изучены** особенности подходов окислительного конструирования при высокотемпературном азотировании металлов подгруппы ванадия. Определены зависимости и особенности образования нитридов стехиометрического и переменного состава и твердых растворов;
- **получены** гетерофазные образцы нитрида титана из металлических преформ с площадью поперечного сечения $\sim 18\text{мм}^2$ при температуре выше температуры плавления титана. Экспериментально подтверждена возможность использования подхода окислительного конструирования для получения “массивных” гетерофазных нитридных керамик;
- **разработан** способ получения полых нитридных керамик из металлического ниобия, основанный на различной скорости диффузии в системе металл/газ-окислитель.

Теоретическая значимость исследования обоснована возможностью использования подхода окислительного конструирования для получения компактных керамик на основе тугоплавких металлов.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих научной новизной результатов) использован подход окислительного конструирования для получения нитридных керамических материалов, полученные керамические материалы изучены современными физико-химическими методами исследования структуры, состава и свойств:

- **установлены** оптимальные режимы азотирования для каждого металла с применением подхода окислительного конструирования с целью получения гетерофазных металлокерамических или же целиком нитридных материалов с соответствующими физическими, химическими и механическими свойствами;
- **выявлены** особенности формирования нитридных слоев в процессе высокотемпературного азотирования;
- **установлен** порядок фазовых превращений в ряду Nb→твердый раствор →Nb₂N →Nb₄N₃, определена зависимость конверсии нитридов ниобия от времени процесса.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что разработан одностадийный способ получения нитридных керамических изделий требуемого фазового состава с сохранением заранее заданной геометрии путем азотирования тугоплавких металлов IV, V групп в газообразном азоте; получены гетерофазные образцы нитрида титана из металлических преформ с площадью поперечного сечения 18 мм², разработан режим получения полых нитридных керамик из металлического ниобия, основанный на различной скорости диффузии в системе металл/газ – окислитель.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается проведением большого объема экспериментальных работ, применением современных методов исследования. Исследования полученных материалов проведены на современном аналитическом оборудовании отечественного и зарубежного производства. Использован комплекс взаимодополняющих физико-химических методов исследования состава и структуры, исследования механических свойств компактных нитридных керамик на основе V, Nb, Ta и Ti. Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных с данными, имеющимися в отечественной и зарубежной научной литературе.

Личный вклад автора состоит в постановке и проведении экспериментов. Участии в проведении исследований экспериментально полученных материалов, анализе и обработке полученных аналитически данных. В апробации результатов работы на 11 российских и международных конференциях, написанию 5 основных публикаций по выполненной работе. Диссертация является результатом обобщения исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии.

Диссертационный совет констатирует, что диссертация Шокодько А.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача по реализации одностадийного способа получения компактных нитридных керамик на основе V, Nb, Ta и Ti с заранее заданной формой из металлических преформ в среде молекулярного азота с применением подхода окислительного конструирования.

На заседании 31 мая 2018 г. Диссертационный совет Д 002.060.04 пришел к выводу о том, что представленная работа соответствует критериям пп. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским

диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор – Шокодько Александр Владимирович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11. – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 8 докторов наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за –17, против –1, недействительных бюллетеней –0.

Зам. председателя диссертационного совета

Д 002.060.04, д.т.н., член-корр. РАН



С.М. Баринов

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 002.060.04, к.г.-м.н.



С.Н. Ивичева

31.05.2018 г.

Подписи д.т.н., член-корр. РАН С.М. Баринова и к.г.-м.н. С.Н. Ивичевой заверяю, зам. директора ИМЕТ РАН,

д.т.н., чл.-корр. РАН



А.Г. Колмаков