

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
ШОКОДЬКО Александра Владимировича  
«Окислительное конструирование компактных керамик  
на основе нитридов V, Nb, Ta и Ti»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности:  
05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

### Актуальность темы

Изученные в работе Шокодько А. В. керамические материалы на основе нитридов металлов V, Nb, Ta и Ti обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, таких как тугоплавкость, высокие твердость, термостойкость, химическая инертность при сохранении структурной устойчивости. Несомненно, такие функциональные материалы перспективны для множества высокотемпературных применений и в энергетике, и электротехнике и в химической промышленности и других областях. Потребность в продукции из нитридов тугоплавких металлов в качестве инертных разбавителей ядерного топлива, носителей катализаторов и самостоятельных катализаторов, а также сверхпроводников, весьма высока, что стимулирует развитие технологий их получения. Для получения таких нитридных материалов и изучения их свойств необходимы принципиально иные подходы, позволяющие получать изделия сложных форм за минимально возможное количество технологических стадий.

На основе многолетних исследований, проводимых в лаборатории «Новые керамические материалы» ИМЕТ РАН автором развит одностадийный метод получения компактных нитридов с применением окислительного конструирования, что является альтернативой традиционным методам порошковой металлургии и представляет интерес как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной науки. Поэтому постановка диссертационной работы, цель которой «Разработка способа получения нитридов тугоплавких металлов: ванадия, ниобия, тантала, а так же титана с применением подхода окислительного конструирования металлических преформ в среде молекулярного азота. Получение образцов компактных нитридов и изделий» представляется весьма актуальной.

Актуальность работы также подтверждена участием автора в исследованиях, получивших конкурсную поддержку РФФИ (12-03-33034 мол\_а\_вед) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (соглашение №8439).

### Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

В целом диссертационная работа Шокодько А. В. является цельным, логичным исследованием. В литературном обзоре (глава 1) автор анализирует современные представления о кинетике и механизмах взаимодействия тугоплавких металлов с азотом, способы реализации процесса азотирования для управления структурой и свойствами нитридов металлов IV и V групп периодической системы элементов. Проведенные автором эксперименты (глава 3) убедительно показали возможность получения востребованных и перспективных в различных областях промышленности керамических материалов на основе нитридов V, Nb, Ta и Ti по технологии окислительного конструирования металлических преформ в среде молекулярного азота. Получение таких компактных нитридов позволило

автору провести фундаментальные исследования их структуры и свойств, что является предпосылкой создания на их основе функциональных инновационных изделий. В диссертации приведены экспериментальные результаты (глава 4) изучения электросопротивления физических свойств полученных образцов нитридов металлов подгруппы ванадия: V, Nb, Ta в диапазоне от комнатной до криогенных температур. На компактных образцах нитрида титана, полученных при проведении азотирования выше температуры плавления титана, проведены систематические исследования (глава 5) зависимости механических свойств от удаленности от свободной при азотировании поверхности методом наноиндентирования. Методическая часть работы выполнена на современном научном уровне, а полученные данные и основные выводы, за исключением тех, что указаны в замечаниях, не вызывают сомнений.

#### Достоверность и новизна

Для достижения цели и решения поставленных задач автором разработана и создана на базе печи СШВЭ-1.2,5/25-ИЗ УХЛУ1 экспериментальная установка, на которой изучены особенности процессов окислительного конструирования при высокотемпературном азотировании V, Nb, Ta и Ti и определены условия структурообразования их нитридов. При изучении структуры и свойств полученных объектов исследования автор использовал комплекс современных методик, описанных в главе 2: рентгеноструктурный анализ для анализа фазового состава, расчета межплоскостных расстояний и оценки остаточных напряжений, оптическую и растровую электронную микроскопию для изучения морфологии поверхностных слоев, локальный энергодисперсионный химический анализ и эмиссионную масс-спектрографию для определения элементного состава, измерительное индентирование для определения нанотвердости и модуля упругости, измерения электросопротивления при нагреве в процессе азотирования и при охлаждении в области криогенных температур. Использование указанных взаимодополняющих методов современного материаловедения обеспечило достаточную достоверность и воспроизводимость экспериментальных результатов.

Среди интересных результатов следует отметить: - подтверждение научной гипотезы о возможности получения керамических нитридных материалов на основе ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta), титана (Ti) методом прямой нитридации исходных металлических преформ в среде молекулярного азота (окислительное конструирование); - установление последовательности структурно-фазовых превращений нитридов ниобия от времени процесса, - возможность управления пространственным структурообразованием при конкурентном росте нитридов и оксидов ниобия, что может быть использовано для получения керамических трубок внутренним диаметром несколько десятков микрон; - образование компактных нитридов титана при нагреве выше температуры плавления титана.

Однако работа не лишена недостатков, в связи с чем, следует сделать следующие замечания:

1. Представляется избыточным объем подраздела 2.3.1, в котором автор повторяет общеизвестные формулы для количественного анализа фазового состава, но не поясняет как они были использованы в работе, а также формулы и рассуждения из работы [70], использованные при расчёте остаточных напряжений в нитриде ванадия в разделе 3.2.1. Однако в этом разделе указано лишь что «Значение напряжения для VN составило  $\sigma = +3,4$  ГПа, что характеризует его как растягивающее», но неясно, каким образом были использованы экспериментальные

дифрактограммы. В том же разделе автор справедливо отмечает, что «нитрид ванадия VN обладает широкой областью гомогенности 16,4-21,6% масс. по азоту [41, 91], что может также сказываться на периоде решетки», а из дифрактограммы на рис 4.2 на с.91 следует, что полученный образец нитрида ванадия не является однофазным. Вопрос состоит в том, можно ли вообще использовать этот метод, разработанный для анализа внутренних напряжений в хорошо изученных сплавах алюминия для новых материалов, для которых являются недостаточно хорошо известными необходимые для расчетов значения коэффициента Пуассона и модуля упругости?

2. Из результатов измерительного индентирования, проведенного на поперечных шлифах азотированного титана TiN\_30, TiN\_360, TiN\_720 на разном расстоянии от свободной поверхности (Табл. 5.3, 5.4, 5.5, рис. 5.6 и 5.7) следует, что значения твердости и модуля упругости понижаются (от 345 ГПа до 123 ГПа) от поверхности вглубь материала, приближаясь к значениям, типичным для титана. В тоже время в таблице 5.7 приведены некие средние значения модуля упругости 219 ГПа, что является необычно низкими для нитридов. В частности для нитрида титана, по данным книги [22] значение модуля упругости нитрида титана превышает 600 ГПа. Эти экспериментальные данные не получили в работе достаточного обсуждения.

3. Нельзя не отметить небрежность оформления диссертации и использования терминов. Это затрудняет чтение работы и порой вызывает сомнения в квалификации автора. Например, на с. 48 диссертации, в подразделе 2.3.5 и на с.102-105, 107 в подразделе 5.3 автор использует термин «скол» вместо «шлиф», на с.48 подразделе 2.3.6 использует термин «пористость» вместо «плотность». На рис. 3.10 и 3.11 не показаны масштабные отрезки, в таблицах 1.2-1.7 не указаны единицы измерения некоторых свойств. На с.54 автор сообщает, что «...было выполнено ПЭМ исследование *высокой контрастности*», возможно имея ввиду ПЭМ *высокого разрешения*, но не приводит его результатов. Единственное подобное изображение есть на рис. 3.6, но нет сведений на каком образце и на каком микроскопе оно было получено. Отдельного пояснения требует термин «массивные керамики», «массивные образцы» с. 2, 7, 8, 9, 11, 10, 38, 102, 110 многократно использованный в работе и в автореферате для объектов, максимальное поперечное сечение которых составляет 18 кв. мм (для проволоки это означает диаметр 2,4 мм). К каким толщинам, каким сечениям может быть применен этот термин? Есть ли отличие разработанного метода получения керамических материалов от известного как «Окислительное конструирование тонкостенной керамики»?

4. В диссертации не представлены документы, подтверждающие практическую значимость работы.

#### Заключение о соответствии диссертации критериям ВАК

Основные результаты диссертации, которая обладает внутренним единством и соответствует четырем публикациям автора в рецензируемых журналах из списка ВАК, свидетельствует о том, что диссертация написана автором самостоятельно. Она содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, которые апробированы на национальных и международных научных конференциях, и подтверждает личный вклад автора, который состоит в постановке задач исследования, разработке и изготовлении экспериментального оборудования, проведении экспериментов, обработке, обобщении и анализе полученных результатов. Недостатком данной диссертации, имеющей прикладной характер, является отсутствие приложенных документов, подтверждающих практическую значимость, хотя исходя из характера работы и количества полученных и

исследованных образцов, трудно представить, что ее нет. Диссертация в целом является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по разработке способа получения нитридов тугоплавких металлов: ванадия, ниобия, тантала и титана путем прямой нитридации металлических преформ в среде молекулярного азота, имеющей важное значение для развития технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Хотя отмеченные недостатки снижают ценность работы, в целом она полностью соответствует паспорту специальности 05.17.11, так как объектами исследования являются тугоплавкие керамические материалы – поликристаллические нитриды металлов, высокотемпературный физико-химический процесс прямой нитридации металлических прекурсоров в среде молекулярного азота, физико-химические свойства полученных материалов в зависимости от их состава и структуры. В нем изучены физико-химические основы технологии окислительного конструирования нитридов для получения керамических тугоплавких материалов.

Таким образом, диссертационная работа является законченным исследованием, по своему научному и техническому уровню отвечает всем критериям, в том числе п.п. 9 и 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, а ее автор ШОКОДЬКО Александр Владимирович заслуживает присуждения ему искомой ученой степени.

Официальный оппонент:

**Петржик Михаил Иванович**

Доктор технических наук (специальность 05.16.08)

Нанотехнологии и наноматериалы (Металлургия и материаловедение)

Профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП)

Ведущий научный сотрудник Научно-учебного центра самораспространяющегося высокотемпературного синтеза МИСиС-ИСМАН (НУЦ СВС)

Тел. +74992365520; e-mail: petrzhik@shs.misis.ru

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») Ленинский проспект, д. 4, 119049, г. Москва

  
15.05.2018

Даю своё согласие на включение персональных данных в документы, связанные с защитой диссертационной работы ШОКОДЬКО Александра Владимировича, и их дальнейшую обработку.

*Подпись Петржика М.И. заверено  
И.о. ректора по безопасности и  
общим вопросам*

