

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального директора
АО «ОНИИ «Технология» им. А.Г. Ромашина»

А.И. Опарин

« 18 » сентября 2023 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

АО «ОНИИ «Технология» им. А.Г. Ромашина»

Государственный научный центр Российской Федерации
о диссертационной работе Чернявского Андрея Станиславовича
«Разработка физико-химических основ технологии изготовления
керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией
металлических заготовок заданной формы», представленной на соискание
ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.14 –
«Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»

1. Актуальность темы диссертации

Технология, используемая для изготовления тех или иных изделий из технической керамики, во многом определяется геометрией изделий: их размерами, формой, характерными толщинами отдельных элементов. Существенную сложность вызывает получение сложнопрофильных изделий с толщиной стенки на уровне 1 мм и менее. С подобными задачами теоретически могли бы справляться аддитивные технологии, но подобные технологии для керамики разработаны для очень ограниченного набора материалов. Кроме того, даже для имеющихся вариантов аддитивных технологий характерны большие усадки при спекании, что затрудняет получение изделий с требуемой точностью.

Рассмотренный в диссертации подход, основанный на полном оксидировании или азотировании предварительно изготовленных металлических заготовок, позволяет успешно решить проблему изготовления тонкостенных изделий из различных кислородсодержащих и нитридных керамик. В работе рассмотрен ряд не изученных ранее вопросов по механизмам и кинетическим закономерностям процесса диффузии на большие расстояния атомов окислителя и металлов при образовании оксидов TiO_2 , NiO , Fe_2O_3 , CuO , Al_2O_3 , шпинелей $MgAl_2O_4$, $NiFe_2O_4$, нитридов TiN ,

ZrN, HfN, VN, Nb₂N, Nb₄N₃, TaN, Ta₂N, разработаны физико-химические основы технологии синтеза керамики на основе полного оксидирования или азотирования металлов, созданы в рамках предложенного подхода керамические материалы с заданными свойствами и разработаны технологические процессы изготовления тонкостенных изделий на их основе.

В связи с вышеизложенным, актуальность и новизна темы диссертации не вызывают сомнения.

2. Структура и содержание диссертации

Работа состоит из введения, основной части (четыре главы), заключения, списка цитируемой литературы (260 наименований) и трёх приложений.

Во введении показана актуальность диссертационного исследования, степень разработанности проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту, сведения об апробации работы, методология работы, отражена практическая значимость полученных результатов (стр. 5-28).

Обзор литературы по тематике исследовании, выполненный автором в первой главе (стр. 29-53), позволяет сделать вывод о текущем состоянии вопроса в области исследования механизмов окисления и азотирования металлических заготовок. Показано, что для малых расстояний задачи парциальной диффузии компонентов реакций через образующиеся тонкие слои в целом решены. Однако при увеличении толщины заготовок возникают существенные сложности, преодолеть которые возможно, детально изучив и построив модель процессов оксидирования и азотирования, контролируемых диффузией на большие расстояния. Обоснованно автором ставится задача определить влияние фактора различия парциальных коэффициентов диффузии металла и окислителя на большие расстояния на образование свободного объема, изменение формы и размера конечного продукта, а также исследовать влияние химического сродства каждого металла в сплаве к газу-окислителю на диффузионные механизмы, формирование градиентных структур и плотной керамики.

Во второй и третьей главах основной части (стр. 54-243) описаны результаты исследований процессов окисления и азотирования различных металлов и сплавов с целью получения изделий из соответствующих оксидов и нитридов металлов, шпинелей, а также металлокерамических композитов. Изучена последовательность фазовых и структурных превращений, приводящих к образованию плотной малопористой керамики. Определены кинетические зависимости оксидирования и азотирования металлических заготовок, установлено влияние эффекта различия коэффициентов диффузии

металла и окислителя на изменение формы и размера конечного продукта. Также выполнено численное моделирование процессов азотирования титана и циркония (стр.201-217).

Четвертая глава (стр.244-283) посвящена изучению свойств керамики, полученной в результате оксидирования и азотирования различных металлов, рассмотрены способы модификации поверхности керамики с целью придания ей дополнительных функциональных свойств. Приведены результаты разработок различных технических устройств (керамические волокнистые фильтры, устройство для дожигания отходящих газов в установке высокотемпературной утилизации отходов).

Диссертация А.С. Чернявского выполнена в соответствии с требованиями к её построению, структуре и оформлению и отвечает основным положениям ВАК.

3. Новизна научных результатов диссертационного исследования

Научная новизна представленной диссертационной работы состоит в обосновании физико-химических основ технологии создания керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок заданной формы. В ходе работы над диссертацией автором получены следующие новые результаты:

- Разработан подход к прогнозированию и сохранению заданных формы и размеров керамических изделий с учетом различия парциальных коэффициентов диффузии и возможного образования свободного объема.
- Установлена стадийность процесса формирования керамики, проявляющаяся в кинетике процесса, изменении элементного состава и структуры с учетом формы, размеров и химического состава заготовок.
- Установлено, что формирование текстуры керамики - результат эндотаксии оксида или нитрида в твердом растворе окислитель-металл.
- Реализован процесс создания керамики при температуре выше температуры перитектики с образованием жидкой фазы в ее объеме в соответствии с диаграммой состояния системы.
- Реализован процесс создания керамики на основе оксидов титана, железа, меди, никеля, алюминия и твердых растворов металлов, нитридов металлов подгрупп титана и ванадия, базирующийся на поочередном оксидировании или нитридизации металлов с различным химическим сродством к газу-окислителю и образованием наиболее термодинамически устойчивых стехиометрических соединений.

Новизна разработок подтверждена десятью российскими и иностранными патентами на изобретения. Результаты не вызывают сомнений

и могут быть отнесены к элементам научной новизны диссертационного исследования.

4. Научная и практическая значимость диссертации

В отличие от известных работ по изучению процессов окисления и азотирования металлов, в данной работе автор не ограничивается рассмотрением процессов образования тонких плёнок. При выполнении исследований Чернявским А.С. были проведены уникальные экспериментальные исследования по полному объемному окислению и азотированию металлических заготовок толщиной в несколько миллиметров. Были выявлены основные закономерности процессов, установлены механизмы образования объемных керамик из металлических заготовок. Разработанные в диссертации подходы могут быть использованы при исследованиях других, не затронутых в диссертации материалов. Например, в важном для прикладных задач материале – реакционносвязанном нитриде кремния.

Практическая значимость диссертации определяется тем, что научные разработки реализованы в устройствах экологического обеспечения высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов, каталитической и термической очистки газов от примесей на основе ячеистых сотовых блоков с количеством рабочих каналов до 1000 отв/кв. дюйм с развитой и каталитически активной поверхностью, в создании перспективного тепловыделяющего элемента для высокотемпературного газового реактора, в изготовлении нерасходуемых электродов для выплавки алюминия на основе железоникелевой шпинели, а также высокопроизводительных керамических волокнистых фильтров для очистки горячих газов.

5. Замечания по диссертационной работе

- В своей диссертационной работе автор использует термин «окислительное конструирование», под которым понимается процесс создания керамических изделий заданной формы, основывающийся на прямом контролируемом взаимодействии исходных металлических заготовок с газом-окислителем или газовыми смесями разного состава. Правомерность применения этого термина к процессу получения керамик на основе нитридов различных металлов вызывает сомнение.

- Численное моделирование процессов диффузии ограничено рассмотрением процессов при азотировании титана и циркония. В то же время, в работе получены обширные экспериментальные данные по многим другим нитридам и оксидам. Было бы полезно также выполнить расчеты для этих систем.

- При сравнении свойств керамики, полученной прямым оксидированием или азотированием металлических заготовок, с керамикой, создаваемой по традиционным керамическим технологиям, желательно также сравнить их прочностные (в том числе высокотемпературные) характеристики.

Замечания носят рекомендательный характер, не снижают общей положительной оценки диссертационного исследования и не влияют на научную и практическую значимость полученных результатов.

6. Заключение

Диссертационная работа выполнена автором на высоком научном уровне, стиль изложения доказательный, имеется достаточное количество исходных данных, пояснений, рисунков, графиков, подробных расчетов. По каждой главе и работе в целом имеются выводы. Основные этапы работы, выводы и результаты представлены в автореферате. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему, в которой, на основании выполненных автором исследований, разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Основные результаты диссертационной работы, выполненной Чернявским А.С., имеют важное значение для экономики Российской Федерации: в работе решается крупная научная проблема, связанная с развитием технологии создания керамических изделий сложной формы. Внедрение предложенного подхода позволит заместить металлические функциональные элементы керамическими, значительно повысив эффективность используемых технологий, решить проблемы фильтрации горячего водорода в водородной энергетике, значительно снизить потери ценных продуктов в процессе высокотемпературной обработки в химической и металлургической промышленности, организовать эффективную и безопасную утилизацию отходов различных классов опасности и эффективную очистку горячих газов угольных электростанций.

Разработанные автором основы технологии изготовления керамических изделий полным оксидированием или азотированием металлических заготовок заданной формы могут быть использованы при производстве сотовых и волокнистых каталитических и термических фильтров для очистки горячих газов, тепловыделяющих элементов газовых

реакторов, нерасходуемых электродов для выплавки металлов, топливных элементов и других изделий с тонкостенными керамическими элементами.

Работа является законченной и соответствует критериям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Чернявский Андрей Станиславович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.14 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Диссертационная работа А.С. Чернявского «Разработка физико-химических основ технологии изготовления керамических изделий полным окислением или нитридизацией металлических заготовок заданной формы» обсуждена на заседании Ученого совета АО «ОНПП Технология» им. А.Г.Ромашина» 13 сентября 2023 г., проект отзыва одобрен на том же заседании (Протокол № 6-2023).

Начальник лаборатории
по разработке материалов
на основе нитридов, карбидов и боридов
для изделий ракетной техники,
кандидат физико-математических наук

М.Г. Лисаченко

Ученый секретарь
АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина»,
кандидат технических наук

Н.И.Ершова

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»
Государственный научный центр Российской Федерации
249031, г. Обнинск, Калужской области, Киевское шоссе, 15
E-mail: info@technologiya.ru, факс (484) 396-45-75

Подписи начальника лаборатории М.Г. Лисаченко и ученого секретаря
Н.И.Ершовой заверяю:

Директор по персоналу
АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»



О.А.Кирилец