

УТВЕРЖДАЮ
ВРИО директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук,
чл.-корр. РАН
М.И. Алымов
2018 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
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

Потребность промышленности в продукции из нитридов тугоплавких металлов в качестве сверхпроводников, инертных разбавителей ядерного топлива, носителей катализаторов и самостоятельных катализаторов весьма высока, для создания таких нитридных материалов требуется разработка новых технологий их получения за минимально возможное количество технологических стадий, поэтому тема применения подхода окислительного конструирования для получения тугоплавких нитридов и их композитов на основе ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta), а так же на основе массивных образцов титана (Ti) методом прямой нитридации исходных металлических преформ в среде молекулярного азота **является актуальной.**

Диссертационная работа посвящена проблемам получения керамических материалов на основе нитридов ванадия, ниобия, тантала и титана. Представлены результаты химической, фазовой и структурной эволюции металлических заготовок в процессе их высокотемпературной нитридации. Выбранное соискателем направление является перспективным и экономически целесообразным.

Диссертационная работа изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 61 рисунок, 31 таблицу. Работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 109

ССЫЛОК.

Целью работы является разработка способа получения нитридов тугоплавких металлов (ванадий, ниобий, тантал и титан) с применением подхода окислительного конструирования металлических преформ в среде газообразного азота, а также создание образцов компактных нитридов и изделий из них.

Во введении соискатель аргументировано объясняет выбор направления исследования, обосновывает актуальность проблемы, формулирует цель и задачи исследования, научную гипотезу, научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы.

В первой главе представлен обзор литературных данных по материалам, исследуемым в диссертационной работе. Рассмотрены особенности электронной и кристаллической структуры, механизмы образования нитридов металлов, а также особенности процесса образования соединений ванадия, ниобия, тантала и титана с азотом. Представлены бинарные диаграммы состояния систем металл-азот, сведения о возможных способах реализации процесса азотирования. Рассмотрена возможность использования нитридных материалов в качестве сверхпроводников со стабильно высокими значениями плотности критического тока, устойчивыми к воздействию магнитного поля, температурным колебаниям, временным, атмосферным и масштабным факторам.

Вторая глава диссертации содержит технические характеристики материалов, используемых в экспериментах. Представлены схемы подвергаемых азотированию заготовок из различного проката с обоснованием форм и размеров. Приведена методика подготовки образцов к азотированию в рассматриваемых условиях эксперимента. Описаны режимы процесса. Представлена принципиальная схема уникальной установки резистивного нагрева. В главе также приведены методики проведения эксперимента.

Третья глава посвящена анализу полученных результатов и состоит из нескольких разделов, логично связанных между собой.

Первый раздел посвящен структурным превращениям в процессе азотирования титана. Представлена возможность получения массивных образцов нитрида титана и композиций на его основе с применением подхода окислительного конструирования, в том числе при температуре, превышающей температуру плавления исходного металла.

Во втором разделе показана зависимость фазового состава и структуры получаемой керамики на основе нитрида ванадия и композиций

в зависимости от температуры процесса азотирования. Выявлена оптимальная температура синтеза компактной керамики на основе нитрида ванадия ($\sim 1500^\circ\text{C}$).

В третьем разделе приведены результаты структурнофазовых превращений металлической заготовки в процессе высокотемпературного азотирования ниобия. Установлено, что на начальном этапе металлический образец покрывается тонкой нитридной пленкой (Nb_4N_3 , Nb_2N), толщина которой с увеличением продолжительности процесса увеличивается; нитридный слой легко отслаивается при расколе. Металлическая матрица насыщена азотом до состояния твердого раствора азота в ниобии с включениями фазы Nb_2N . Определено, что взаимодействие металлического ниобия с газообразным азотом идет по следующей схеме: $\text{Nb} \rightarrow$ твердый раствор азота в ниобии $\rightarrow \text{Nb}_2\text{N} \rightarrow \text{Nb}_4\text{N}_3$, что согласуется с диаграммой состояния. Приведены результаты эксперимента по диффузионному контролю с целью получения материалов с внутренней полостью.

Четвертый раздел посвящен анализу влияния температурно-временных режимов процесса взаимодействия тантала с газообразным азотом на состав материала. На поверхности металлической заготовки образуется тугоплавкий слой, под которым происходит локальный перегрев и плавление взаимодействующего с азотом металлического тантала, что ведет к неоднородности структуры и ухудшению свойств получаемых материалов. Установлено, что в объеме образца наблюдаются полости, возникающие вследствие различия скоростей диффузии компонентов во время процесса азотирования, что отрицательно влияет на механические свойства материала.

В четвертой главе приведены результаты исследований электрофизических свойств полученных компактных нитридов подгруппы ванадия при криогенных температурах.

Пятая глава посвящена механическим свойствам полученных нитридов, в частности, исследованным с применением метода наноиндентирования.

В заключении работы представлены основные выводы диссертации.

Работа выполнена на высоком научном уровне, с грамотным подбором методик исследования и применением современного испытательного оборудования, обеспечивающего высокую точность экспериментальных данных и воспроизводимость результатов, что определяет **достоверность** представленных данных и **обоснованность** выводов. Все полученные результаты являются **новыми** и представляют

существенный научно-практический интерес, а выводы по диссертации научно доказаны и обоснованы.

Следует отметить **научную новизну** диссертационной работы соискателя. Автором обоснована возможность получения новых компактных керамических материалов на основе ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta), титана (Ti) методом прямой нитридации исходных металлических преформ в среде молекулярного азота. Выполненная соискателем экспериментальная часть позволила установить оптимальные температурно-временные характеристики, необходимые для формирования в используемых материалах композитных слоев с заданным фазовым составом. Методами измерения электрической проводимости, рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии определен порядок фазовых превращений в ряду Nb → твердый раствор → Nb₂N → Nb₄N₃, определена зависимость конверсии нитридов ниобия от времени процесса. Определены условия диффузионных процессов переноса атомов металла на поверхность и азота внутрь металлической заготовки с целью создания нитридной керамики с полостями. Предложен способ получения керамики на основе нитрида титана, в том числе при температурах выше температуры плавления металла.

Также следует отметить **значимость диссертационной работы для науки и производства**. Автором разработан одностадийный способ получения нитридов требуемого фазового состава с сохранением заранее заданной геометрии образца путем азотирования металлов (V, Nb, Ta, Ti) в газообразном азоте, разработана установка на базе печи СШВЭ-1.2,5/25-ИЗ УХЛУ1 для получения компактных нитридов металлов с площадью поперечного сечения ~ 18 мм², экспериментально доказана возможность использования подхода окислительного конструирования для получения «массивных» гетерофазных нитридных керамик. Определены параметры режима получения полых нитридных керамик из металлического ниобия, основанного на различной скорости диффузии в системе металл/газ-окислитель.

Практическая значимость определяется возможностью применения результатов исследования для создания функциональных керамических материалов нового поколения и изделий на их основе.

Полученные результаты могут быть **рекомендованы** к применению в научных учреждениях РАН: ИХС РАН, ИОНХ РАН, ИХ ДВО РАН, ИК СО РАН, ИНХ СО РАН, ИХТТ УрО РАН, в учебных заведениях: РХТУ, НИЯУ МИФИ, НГТУ, ВГУ, СПбГТУ, а также в ЗАО НТЦ «БАКОР», ФГУП «ВНИИА», ОАО «КОМПОЗИТ», ЗАО «Межгосударственная

ассоциация ТИТАН» и др.

По рецензируемой работе необходимо сделать следующие замечания:

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»).

Однако, перечисленные замечания не снижают общей оценки рецензируемой работы. Поставленная цель и задачи исследования выполнены в полном объеме.

Положения, выносимые на защиту, подтверждены экспериментальными данными и не вызывают сомнений.

Материалы диссертационной работы соискателя отражены в 20 работах, в том числе в 5 статьях в российских научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ. Кроме того, материалы работы прошли обсуждение на 11 всероссийских и международных конференциях, посвященных исследованию керамических материалов.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Шокодько Александра Владимировича является законченной научно-квалификационной работой 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 присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 28 августа 2017 года № 1024), а ее автор Шокодько Александр Владимирович заслуживает присвоения ему искомой степени

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 присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, 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.

Диссертационная работа Шокодько А.В., автореферат и отзыв на диссертацию заслушаны и обсуждены на заседании тематического семинаре ИСМАН «Материалообразующие процессы горения и взрыва» 28 марта 2018 протокол 02/18.

Председатель семинара,
Заместитель директора Института
по научной работе, к.ф.-м.н.



В.В. Грачев

Рецензент, Зав. лабораторией СВС
д.т.н.



В.Э. Лорян

Ученый секретарь ИСМАН,
к.ф.-м.н.



О.К. Камынина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, 142432 г. Черноголовка, М.О., ул. Академика Осипьяна д. 8, тел.: 8 496 524 63 76, E-mail: isman@ism.ac.ru
web-site: <http://www.ism.ac.ru/>