

ОТЗЫВ

официального оппонента Гусарова Виктора Владимировича на диссертационную работу Чернявского Андрея Станиславовича на тему: "Разработка физико-химических основ технологии изготовления керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок заданной формы", представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность диссертационного исследования

В настоящее время технология керамических материалов основана, главным образом, на процессах спекания. В рамках традиционных технологий бывает крайне затруднительно создавать керамические изделия сложной формы. Подход, базирующийся на полном окислении металлических заготовок любой формы, лишён указанного недостатка, поэтому разработка технологии керамики на основе полного оксидирования или нитридизации металлов, является актуальной. Тематика диссертации Чернявского А.С. посвящена разработке способа получения керамики полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок любой формы в одном технологическом процессе, созданию научных основ данной технологии и установлению механизмов последовательно протекающих процессов взаимодействия металлических элементов заготовки с газами-окислителями, созданию в рамках предложенного подхода керамических материалов с заданными свойствами и тонкостенных изделий на их основе.

Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Объем диссертации составляет 344 страницы, включая 378 рисунков, 27 таблиц, список литературы из 260 наименований и 3 приложения.

Во введении сформулированы актуальность, основная цель и задачи

исследования. Приведена информация о научной новизне, положениях, выносимых на защиту, методологии работы и практической значимости полученных результатов.

В разделе 1 ("Обзор литературы") диссертации рассмотрены способы создания и области применения керамических материалов и изделий из них, основные подходы к созданию керамики с предельными свойствами. На основе проанализированных в обзоре результатов, соискатель обосновывает теоретическую и практическую важность разработки способа синтеза керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлов, определяет общие задачи, решаемые при изучении фазовых и структурных превращений, протекающих при оксидировании и нитридации и формулирует задачи исследования процессов оксидирования и нитридации, определяющихся массопереносом реагирующих веществ на большие расстояния.

В главах 2 и 3 (раздел II - "Окислительное конструирование") рассмотрено образование компактных оксидов и нитридов в процессе оксидирования или нитридации металлических заготовок разной формы. На основе экспериментальных исследований кинетики поглощения из газовой фазы кислорода и азота автором работы утверждается, что образование керамики происходит вследствие встречной диффузии атомов металла и окислителя через образовавшийся слой керамики, в результате чего формируется плотный керамический материал.

Автором изучалась последовательность фазовых и структурных превращений, приводящих к образованию плотной малопористой керамики на основе оксидов железа, меди, никеля, алюминия, титана, металлокерамики и нитридов металлов подгрупп титана и ванадия.

На основании проведённых автором исследований показана возможность создания керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок любой формы в одном технологическом процессе. Изучена кинетика оксидирования и азотирования металлических заготовок.

Автором предложено описывать кинетику высокотемпературного оксидирования титана и азотирования металлов подгруппы титана, как двухстадийную, аппроксимируя кинетические данные экспоненциальной и линейной зависимостями, а кинетику оксидирования железа, меди и никеля описывать параболическим законом. На основании проведённых исследований автором делается вывод о влиянии различия коэффициентов диффузии металла и окислителя на изменение формы и размера конечного продукта. Описан процесс формирования керамики при температуре выше температуры перитектики с появлением в соответствии с диаграммой состояния жидкой фазы в её объёме.

Рассматривается формирование керамики на основе нитридов подгрупп титана и ванадия полной нитридизацией металлических заготовок в атмосфере азота в области температур 1500 – 2400 °С. На основании экспериментального исследования предложено описывать высокотемпературное взаимодействие с азотом проходящим в две стадии: 1) уменьшение доли металлической фазы аппроксимируется экспоненциальной зависимостью от времени $\Delta m = m_0[1 - \exp(-kt)]$, 2) образование нитрида стехиометрического состава – линейной зависимостью. Создание нитридной керамики полной нитридизацией титана, циркония и гафния в атмосфере азота в работе описывается, как проходящее через стадию формирования слоёв нитридных фаз и твёрдых растворов азота в металле. Определены особенности строения нитридной керамики. Экспериментально исследовано влияние воздействия на нитриды титана и гафния высокоэнергетических ионов $^{+24}\text{Xe}^{136}$ на образовании пор в поверхностном слое. Определены электрофизические и механические свойства керамики на основе нитридов металлов подгруппы ванадия.

В главе 4 (Раздел IV - "Керамические изделия") рассмотрены свойства керамики и керамических изделий, созданных прямым оксидированием или нитридизацией металлических заготовок. Исследована устойчивость керамики к химической коррозии. Автором представлены оригинальные результаты по модификации поверхности керамических изделий с целью получения изделий с

новыми функциональными свойствами. Созданы высокоэффективные волокнистые керамические фильтры для очистки горячих газов от твердых примесей на фильтрующем гарнисажном слое. На основе комбинации керамических (рутил) и металлокерамических (Ni/бунзениит) сотовых структур созданы материалы для устройств высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов.

Для оценки перспектив применения керамических изделий, полученных прямым оксидированием или нитридизацией металлических заготовок, проведено сравнение основных свойств керамики (плотность, прочность, пористость, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, коррозионная устойчивость в агрессивных средах, в окислительных и восстановительных газовых смесях), создаваемой предлагаемым методом, с керамикой, полученной по традиционным керамическим технологиям.

Полученные в диссертации результаты являются новыми, в большой степени обоснованными, обладают практической значимостью и имеют несомненный интерес для понимания процессов разработанной автором новой технологии керамических материалов с заданными свойствами, а также тонкостенных изделий на их основе.

Достаточно высокая степень уверенности в достоверности полученных результатов подтверждается тем, что они получены соискателем с использованием различных взаимодополняющих методов исследования и высокотехнологичного оборудования, в основном, согласуются с данными других авторов. Результаты апробированы на научных симпозиумах, конференциях, научных школах, семинарах и хорошо известны российским и зарубежным ученым, активно работающим в данной области знания.

Уровень публикаций удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы, грамотно написан, логично структурирован и отвечает всем нормативным требованиям.

Изложенные результаты диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.6.14 - технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и изделий (отрасль науки - технические науки) в следующих пунктах. 1 - "Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы (СиТНМ): по химическому составу – оксиды, их соединения, нитриды; по структуре слагающих фаз: кристаллические (монокристаллические, поликристаллические, нанокристаллические); по особенностям технологии, строению и функциональному назначению: керамика, огнеупоры, порошки, композиционные материалы на основе СиТНМ (керметы, композиционные керамические, нано-композиционные, функционально-градиентные материалы); по размерным параметрам – наноразмерные, порошковые, волокна, пленки, покрытия, объемные (монолитные) материалы". 2 - "Физико-химические принципы технологии материалов и изделий из СиТНМ: стадии подготовки исходных материалов, формования заготовок или изделий, их упрочнения, высокотемпературных процессов, обработки материалов и изделий для придания им требуемых свойств, формы и размеров. Конструирование изделий и оснастки. Технологические схемы производства материалов и изделий. Ресурсо- и энергосбережение". 3 - "Физико-химические свойства конденсированных состояний фаз и веществ в коллоидно-дисперсном состоянии; гетерогенных концентрированных систем твердое - жидкое, твердое - газ, твердое - жидкость - газ в конденсированном и свободно-дисперсном состоянии; исходных материалов, полупродуктов; готовых материалов и изделий в зависимости от химико-минерального состава и структуры (химические, механические, термические, термомеханические, электрофизические). Равновесные и неравновесные состояния". 4 - "Решение проблемы "дисперсность-состав-структура-свойство" для конденсированных поли- и монодисперсных систем".

Тематика диссертационной работы может быть отнесена к приоритетному направлению науки, технологий и техники РФ – Индустрия наносистем (указ Президента РФ от 07 июля 2011 г. №899, редакция 16 декабря 2015 г. № 623).

Проведенные автором исследования коррелируют с перечнем приоритетных направлений фундаментальных и поисковых научных исследований на 2021-2030 годы (Распоряжение Правительства РФ от 31 декабря 2020 г. № 3684-р) п.п. 1.3.2.2 и 1.4.2.1.

Практическая значимость работы определяется тем, что в ходе выполнения работы разработан способ создания тонкостенных керамических изделий, базирующийся на одностадийном процессе оксидирования или нитридации металлических образцов разнообразной формы. Научные разработки реализованы в устройствах 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. Полученные в диссертации результаты могут быть полезны и рекомендованы для научно-исследовательских учреждений и промышленных предприятий, занимающихся изучением, внедрением, изготовлением керамических изделий в том числе сложной формы, которые невозможно создать с использованием традиционной керамической технологии.

Вместе с тем, к работе имеются вопросы и замечания.

Прежде всего хотелось бы указать на замечания формального характера, которые вместе с тем значительно затрудняют восприятие материала:

- существуют несогласованности в нумерации разделов (см. Оглавление: после выделенного раздела II "Окислительное конструирование" (стр. 2) следует раздел IV "Керамические изделия" (стр. 4) - а где раздел III (?), затем следует раздел VI "Обсуждение результатов", после которого идёт раздел V "Выводы" (стр. 4));

- имеется сбивка в нумерации рисунков (например, после рис. 2.4 (стр. 59)

следует рис. 1.5 (стр. 60), на стр. 66 имеется ссылка на рис. 13, но в тексте есть только рис. 2.13 на стр. 69, который не соответствует рассмотренной в тексте ситуации);

- в ряде случаев либо подрисовочная подпись не отвечает содержанию рисунка, либо сам рисунок изображён плохо, например, на рис. 2.4 правильнее было бы указать, что проиллюстрирован "Характер зависимости толщины ...", а не приведена "Зависимость толщины ...", так как на осях не указаны никакие числовые значения переменных; на рис. 1.5 не указаны значения переменных ни на оси ординат, ни на оси абсцисс, но в подрисовочной подписи указано "Значение диффузной проводимости рутила на экспоненциальной стадии", что не соответствует реальности; на рис. 2.11 числа на осях абсцисс и ординат приведены такими маленькими, что разглядеть их значения удалось только с использованием увеличительного стекла, а разглядев, можно было поразиться, что на одном из рисунков одному и тому же значению отвечают разные отрезки оси абсцисс; а на рис. 2.9 даже увеличительное стекло не помогло оппоненту с необходимой для анализа результатов исследования автора разобрать значения времени на оси абсцисс; подпись к рис. 2.20 - "Кинетика образца ..." неудачна - бывает кинетика какого-нибудь процесса, но не образца; рис. 2.33 представляет собой сплошную загадку для читателя - отсутствуют оси абсцисс и ординат, но рядом с тем местом, где, по-видимому, подразумевалось их нахождение, указаны наименования переменных - $(t, \text{сут})$ и $(\Delta t, \text{г})$, значения которых не указаны, отсутствует и полная идентификация приведённых кинетических кривых по температуре; примеры подобных неудобств для читателя можно было бы привести и ещё;

- следует отметить и другие неудобства в восприятии информации, приводимой в диссертации; так, текст работы не лишён опечаток, например, забавная опечатка: "Толщина керимоческого слоя" (подпись на оси ординат рис. 2.16); кроме этого, затрудняет чтение текста диссертации нередко встречающееся расположение рисунков и подписей к ним на разных страницах;

- используемая терминология по мнению оппонента не всегда удачна,

например, фразу на стр. 78 "оксид представлен кристаллографической фазой рутила" правильнее было бы сформулировать следующим образом: "оксидная фаза со структурой рутила"; в тексте иногда встречается термин "рентгенограмма" (например, стр. 136), но правильно использовать термин "рентгеновская дифрактограмма"; оппоненту представляется не удачным рассматривать в данном случае смену кинетической модели процесса окисления, как бифуркационный процесс (в неравновесной термодинамике бифуркационные процессы описывают поведение систем сильно удалённых от состояния равновесия, что сложно отнести к данному случаю; если иметь ввиду более общее употребление термина "бифуркация" - от латинских *bis* - дважды и *furca* - вилы, то в данном случае наблюдается не раздвоение процесса на два независимых направления, а смена одного механизма процесса другим).

Следует отметить необходимость приведения более доказательных данных при иллюстрации результатов синтеза оксидных слоёв, чем приведённые автором данные рентгеновской дифрактометрии. Например, приведённые на рис. 2.73 рентгеновские дифрактограммы не могут служить подтверждением того, что "происходит увеличение содержания никелевой шпинели" (стр. 136). Для такого утверждения необходимо было проводить съёмку дифрактограмм с введением эталона. Единственное, что можно утверждать на основании этих дифрактограмм, это то, что изменяются параметры элементарной ячейки фазы со структурой шпинели, по-видимому, вследствие того, что эта фаза существует в виде твёрдого раствора, состав которого меняется в зависимости от температуры и продолжительности термообработки (следует отметить, что на это указывают не только смещение линий рентгеновских дифрактограмм, но, по-видимому, и их уширение, связанное с различным составом твёрдого раствора в образце, однако, для уверенности в таком выводе надо ещё проанализировать влияния на уширение дифракционных пиков размеров кристаллитов и микронапряжений). К анализу рентгеновских дифрактограмм, приведённых на рис. 2.74 и на рис. 2.75, можно отнести аналогичные замечания. По-видимому, исправить с точки зрения доказательности сделанных

выводов должны были бы приводимые далее результаты электронно-микроскопического исследования (рис. 2.76 и рис. 2.77), но анализ микрофотографий для этого желательно было бы сопроводить более подробными пояснениями.

Следует отметить очень важный по мнению оппонента результат для понимания механизма процесса окисления титана, проиллюстрированный рис. 2.9. Автор диссертации на основании приведённых на этом рисунке данных справедливо утверждает: "Установлено, что процесс образования керамики представляет собой совокупность повторяющихся процессов прироста массы с последующим его прекращением. С высокой долей корреляции ($R^2=0.987$) кинетика единичного акта процесса описывается параболической зависимостью ...". Вместе с тем, данный участок кинетической кривой окисления в большей степени похож в усреднённом виде на линейную зависимость, чем на экспоненциальную, как утверждает автор. Это относится и к кинетической кривой на рис. 2.8 после 70 сут. процесса окисления. Аналогичное замечание можно было бы, по-видимому, сделать и к анализу результатов, проиллюстрированных на рис. 2.10 и рис. 2.11, если бы оппонент смог лучше разглядеть очень-очень маленькие цифры на осях абсцисс графиков, изображённых на рис. 2.11.

К сожалению, автором не сделан подробный анализ влияния разных факторов, которые могут приводить к корреляции явления растрескивания оксидного слоя и образованию рыхлой окалины с линейным законом окисления титана, что отмечалось ещё в ранних работах (Кофстад и Хауффе, 1956г. - табл. 1.1, стр. 51 диссертации). В частности, оппонент не увидел анализа возможности влияния на переход к кинетике интегрально нулевого порядка такого микроструктурного эффекта, как появление трещин, отслоений в оксидной плёнке вследствие возникновения предельных значений напряжений в ней с повышением толщины оксидного слоя, сопряжённого с металлической основой из-за различия в молярных объёмах металла и его оксида. Вместе с тем, периодическое растрескивание оксидного слоя, облегчающее, как следствие,

перенос окислителя в зону реакции, могло бы приводить к интегрально линейному кинетическому закону окисления.

Оппонент не нашёл в работе анализа влияния границ зёрен и размеров кристаллитов в титане на его механизм окисления, хотя из приведённых на рис. 2.21 кинетических кривых следует, что такая зависимость существует, так как кинетика окисления монокристаллического титана кардинально отличается от кинетики окисления поликристаллических образцов. Отсутствие такого анализа существенно обедняет выводы по работе.

Приведённые на рис. 2.39 кинетические данные по окислению меди при различных температурах позволяют предположить либо существенное изменение кажущейся энергии активации процесса окисления при переходе от одного диапазона температур к другому, либо большую погрешность при её определении по всему рассмотренному диапазону - 600-1000 °С. Вместе с тем, автор приводит значение кажущейся (эффективной) энергии активации равной 67 кДж/моль без указания погрешности, что делает неправомерным сравнение этого значения "с теплотой активации для диффузии одновалентных ионов меди Cu_2O " (стр. 98).

На стр. 102 (в подразделе "Обсуждение результатов") на основе результатов, приведённых на стр. 96, автором делается очень важное заключение об особенности окисления никеля, при котором формируются оксидные включения внутри металлической матрицы. Чисто термодинамически образование таких включений наиболее естественно объясняется в случае решающего влияния зернограничной диффузии на массоперенос реагентов. Вместе с тем роль зернограничных процессов в работе никак не анализируется. Надо отметить, что и в данном случае кинетического рассмотрения процесса окисления никеля (как и в случае окисления меди) сравнение полученного значения кажущейся энергии активации процесса окисления с энтальпией образования оксида никеля и энергией активации диффузии никеля в оксиде никеля нельзя считать правомерным без указания погрешностей этих величин (стр. 95).

По мнению оппонента в диссертации не достаточно внимания уделено анализу влияния формы и размеров образцов, микроструктурных параметров металлов, макроскопических и микроструктурных эффектов, связанных с возникновением механических напряжений при окислении, приводящих к формированию дефектов в образцах и образующейся оксидной плёнке на различных иерархических уровнях на процессы массопереноса и окисления металлов. Вместе с тем, ряд результатов работы показывает, что указанные эффекты могут играть значительную роль в формировании керамических материалов методом полного окисления металлических заготовок.

В работе описаны способы обезвреживания отходящих газов, образующихся в процессе высокотемпературной утилизации горючих отходов. По мнению оппонента является существенным недоработкой автора то, что они не были своевременно запатентованы.

Приведённые замечания не снижают общую положительную оценку работы. Диссертация соискателя является целостным научным исследованием, в рамках которого получены новые результаты высокого уровня, представляющие несомненную научную и практическую значимость.

Заключение

Диссертация Чернявского А.С. "Разработка физико-химических основ технологии изготовления керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок заданной формы" является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены результаты, имеющие первостепенное значение для разработки научных основ принципиально новой технологии керамики, основанной на процессах оксидирования или нитридации металлов и создания керамических изделий разнообразной формы, обладающих набором уникальных свойств. Работа имеет большое значение для технологии технической керамики, индустрии наноматериалов, вносит заметный вклад в решение важной научной проблемы получения новых многофункциональных материалов и развития технологии изделий на их основе.

Считаю, что по актуальности, научной новизне, обширному объему и качеству экспериментального материала, практической значимости, по совокупности полученных результатов диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ к докторским диссертациям в соответствии с п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013г. № 842, а её автор, Чернявский Андрей Станиславович, достоин присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.14 "Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов".

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник лаборатории
новых неорганических материалов



Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН), доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, диссертация: 02.00.04 – физическая химия

Гусаров Виктор Владимирович

Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург,
Политехническая ул., 26, ФТИ РАН

Тел.: +7 (812) 297 22 45

E-mail: gusarov@mail.ioffe.ru

«04» октября 2023 г.

Подпись В.В. Гусарова заверяю

*Ученый секретарь
ФТИ им. А.Ф. Иоффе*



М. И. Трапезов