

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Чернявского Андрея Станиславовича

«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

Традиционные технологии изготовления керамики, основаны на многостадийности процессов и, зачастую, не позволяют создать керамические изделия сложной формы, что обусловлено трудностью компактирования наноразмерных, непластичных, труднопрессуемых порошков, особенно нитридов, карбидов и боридов тугоплавких металлов, что делает необходимым разработку специальных условий компактирования и использование сложного дорогостоящего оборудования. Усложнение формы керамических изделий, особенно при изготовлении тонкостенных конфигураций, с использованием технологии компактирования и спекания порошков различными способами активации, в ряде случаев не позволяет достичь требуемого результата. Предложенный в диссертационной работе подход, базирующийся на полном окислении или нитридизацией металлических заготовок любой формы в одном технологическом процессе является уникальным научным достижением автора. Представленная работа, несомненно, является **актуальным научным исследованием.**

Целью работы явилась разработка физико-химических основ технологии синтеза керамики на основе полного окисления или нитридизации металлов, установление физико-химических закономерностей и механизма последовательно протекающих процессов взаимодействия металлических элементов заготовки с газами-окислителями, создание в рамках предложенного подхода керамических материалов с заданными свойствами и тонкостенных изделий на их основе для повышения эффективности технологических процессов, отвечающих современным требованиям ряда отраслей промышленности.

Проведенные Чернявским А.С. исследования, по изучению кинетики диффузии на большие расстояния при окислении или нитридизации металлических заготовок из железа, меди, никеля, алюминия, металлов подгрупп титана и ванадия и твердых растворов металлов, изучению влияния различия коэффициентов диффузии металла и окислителя на изменение формы и формирование заданного размера конечного продукта, исследование фазовых и структурных превращений, а также изучение свойств керамики, разработке основ технологического процесса изготовления тонкостенных керамических изделий заданной формы, сравнительной оценке основных свойств керамики со свойствами керамики, создаваемой традиционной технологией,

разработке эскизных проектов основных этапов технологического процесса синтеза керамических изделий сложной конфигурации на основе оксидов металлов, сплавов и нитридов металлов, полностью отвечают на актуальные вопросы реализации научных разработок в устройствах экологического обеспечения высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов, каталитической и термической очистки газов от примесей, фильтрации горячих газов, в перспективном тепловыделяющем элементе для высокотемпературного газового реактора.

С учетом изложенного, диссертационная работа Чернявского А.С., направленная на разработку физико-химических основ технологии изготовления керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок заданной формы, несомненно, является **актуальным** и востребованным наукой и практикой исследованием.

Научная новизна диссертационной работы Чернявского А.С. заключается в следующем:

1. Разработан подход к прогнозированию и сохранению заданных форм и размеров керамических изделий с учетом различия парциальных коэффициентов диффузии и возможного образования свободного объема.
2. Установлена стадийность процесса формирования керамики, зависящая от кинетики процесса, изменения элементного состава и структуры с учетом формы, размеров и химического состава заготовок.
3. Установлено, что формирование текстуры керамики - результат эндотаксии оксида или нитрида в твердом растворе окислитель-металл.
4. Реализован процесс создания керамики при температуре выше температуры перитектики с образованием жидкой фазы в ее объеме в соответствии с диаграммой состояния системы.
5. 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.

Практическая значимость работы определяется следующим:

Разработан способ создания тонкостенных керамических изделий, базирующийся на одностадийном процессе оксидирования или нитридизации металлических образцов разнообразной формы. 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. Новизна разработок подтверждена десятью российскими и иностранными патентами на изобретения.

Степень обоснованности научных положений и достоверности полученных результатов.

Обоснованность и достоверность результатов исследований, содержащихся в диссертационной работе, определяются выполнением всех исследований с использованием комплекса современных

приборов и оборудования для изучения структуры, субструктуры, фазового состава; исследований механических свойств с применением высокоточных испытательных машин в соответствии с требованиями ГОСТ и международными стандартами; химических свойств с использованием контроля элементного состава; контроля состава газовых сред с использованием высокочувствительных газоанализаторов. Полученные экспериментальные результаты сопоставляли с литературными данными, взятыми из современных зарубежных и российских научных публикаций, в том числе с использованием современных методов компьютерной обработки.

Диссертационная работа Чернявского А.С. выстроена по традиционной схеме и включает: введение, обзор литературный, изложенный в 1 главе, экспериментальную часть (главы 2-4), обсуждение результатов (глава 5), научно и экспериментально обоснованные выводы, список литературы, состоящий из 260 источников и Приложения. Диссертационная работа изложена на 344 листах машинописного текста. По материалам диссертационного исследования опубликованы 39 статей в рецензируемых научных изданиях и 10 патентов на изобретения.

Основное содержание диссертационной работы Чернявского А.С.

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. Исходя из поставленных задач исследования автор вполне объективно выходит на основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертационной работы представляет собой обзор литературных источников, рассмотрены способы создания и области применения керамических материалов и изделий из них, основные подходы создания керамики с предельными свойствами. Приведены результаты исследований, обосновывающие теоретическую и практическую важность разработки способа синтеза керамических изделий полным окислением или нитридизацией металлов, определены общие задачи, решаемые при изучении фазовых и структурных превращений, протекающих при окислении и нитридизации, контролируемых диффузией на малые расстояния и сформулирована задача исследования процессов окисления и нитридизации, контролируемых диффузией на большие расстояния. В заключении к литературному обзору (обсуждение результатов) обоснованно сформулирован вывод о целесообразности исследовательской работе по искомой теме диссертации.

Во второй главе диссертации рассмотрено образование компактных оксидов и нитридов металлов в процессе окисления или нитридации металлических заготовок разной формы. Изучена последовательность фазовых и структурных превращений, приводящих к образованию плотной мелкопористой керамики на основе оксидов железа, меди, никеля, алюминия и титана, а также сплавов магний-алюминий и железо-никель и нитридов металлов подгрупп титана и ванадия. Определены кинетические зависимости окисления и азотирования металлических заготовок, установлено влияние эффекта различия коэффициентов диффузии металла и окислителя на изменение формы и заданного размера конечного продукта.

При одновременном окислении титановых дисков разных размеров при одинаковой температуре на плоской поверхности разных дисков образуется разное количество рутила. В работе окисляли заготовки цилиндрической формы с внутренней полостью и сплошные с

большим значением удельной массы. Установлено, что прореагировало 44% металла с поверхности, а 66% продиффундировало из объема.

Для оценки степени влияния толщины керамики на скорость диффузии кислорода на границу раздела металл-рутил и титана на границу раздела рутил-кислород воздуха проводили повторное окисление заготовок, покрытых слоем оксида титана. Для всех образцов кинетические кривые окисления аппроксимируются последовательностью экспоненциальной и линейной зависимостей. Для всех образцов образовавшийся оксид представлен кристаллографической фазой рутила.

Синтезированная керамика имеет слоистую структуру. Минимальная толщина слоя 2-2.5 мкм. В начале экспоненциального участка образуется слоистая керамика, с толщиной слоев ~4.5 мкм и ~2.5 мкм, соответственно, разделенных участками с высокой пористостью. На этапе окисления, характеризуемом линейной зависимостью, в области металла формируются слои толщиной до 15 мкм, а на границе с атмосферой образуются слои с минимальной толщиной 2.5-5 мкм. Такая структура является следствием преобладания парциальной диффузии кислорода в область металл/оксид над диффузией металла на поверхность, что приводит к образованию слоев с большей толщиной и меньшей пористостью.

Распределение микротвердости по толщине керамики коррелирует с изменением газовой проницаемости. Установлено, что на границе с металлом образуется очень плотная бездефектная (беспористая) керамика. Такая же плотная керамика образуется на линейном участке кинетической кривой.

Металл, покрытый толстым слоем оксида с хорошей адгезией, создавали остановкой процесса окисления на этапе активного роста оксида в начале экспоненциальной стадии с последующим медленным охлаждением образца.

Окислением железных (Ст3 ГОСТ 380–2005) дисков синтезировали плотную керамику толщиной до 10 мм со слоистой структурой без трехмерных дефектов на фазовой границе.

Приповерхностный слой представлен единственной фазой гематита, основной объем представлен фазами гематита и магнетита. Внутренний слой керамики представлен фазами гематита, магнетита и вюстита $Fe_{0.97}O$, $Fe_{0.88}O$.

Окисление никелевых дисков приводит к образованию единственной фазы бунзенита.

При окислении меди марки М1, приповерхностный слой и объем керамики содержит фазы Cu_2O и CuO .

Для железа и меди на границе металл-оксид присутствуют фазы промежуточных оксидов в разных степенях окисления. Процесс роста оксида идет в обе стороны и контролируется соотношением диффузионных потоков на большие расстояния: кислорода из атмосферы к границе оксид-металл и металла на границу оксид - воздух. При изменении соотношения парциальных коэффициентов диффузии в объеме керамики образуются области с высокой пористостью. Градиентные структуры на основе окисленного титана, меди и железа показали низкую сопротивляемость термоудару, что ограничивает их применение. Металлокерамика на основе оксидов никеля и алюминия наоборот является перспективным материалом для создания функциональных изделий.

Керамические изделия на основе оксидов железа Fe_2O_3 (гематит), титана TiO_2 (рутил), меди CuO (тенорит) и никеля NiO (бунзенит) создавали полным окислением металлических заготовок из соответствующих металлов (Fe, Ti, Ni, Cu), предварительно сформированных из отдельных металлических объектов разной сложности.

Диффузионное соединение металлической фольги, войлока, сетки, проволоки и порошков в процессе окисления наблюдали для всех исследуемых металлов. Для керамических волокнистых структур также характерно диффузионное соединение волокон оксида или нитрида в местах их контакта. Установлено, что диффузионному соединению азотируемых металлических элементов препятствует кислородсодержащая пленка на поверхности металла. Удаление оксидного слоя с поверхности металлических элементов травлением устраняет препятствие для образования керамической сотовой структуры.

При значительном уменьшении концентрации газа-окислителя парциальная диффузия кислорода сильно замедляется, керамика формируется главным образом за счет диффузии атомов металла из объема на внешнюю поверхность оксида. В этом случае образуется оксидная керамика с внутренней полостью, по своим форме и размеру совпадающей с формой фрагмента металлической заготовки. Введение в атмосферу азота 5 об. % кислорода приводит к появлению полости, имеющей вид канала.

Керамические материалы на основе шпинелей MgAl_2O_4 , Fe_3O_4 и NiFe_2O_4 создавали окислением металлических заготовок из сплавов на основе алюминиевого войлока. Так на начальном этапе формирования керамики образуется оксид магния MgO , который в ходе реакции взаимодействует с оксидом алюминия с образованием алюмомагниевого шпинели MgAl_2O_4 . Окислением сплавов 50Fe/50Ni и 60Fe/40Ni синтезирована керамика, в составе которой содержатся фазы шпинелей NiFe_2O_4 , Fe_3O_4 .

Композитная керамика на основе железоникелевых сплавов во внешнем слое в качестве основной фазы содержит оксиды железа, шпинели Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , а во внутреннем - оксид никеля и металлический никель.

В третьей главе диссертации рассмотрено формирование керамики на основе нитридов титана, циркония и гафния полной нитридизацией металлических заготовок в атмосфере азота при температуре 1500 – 2400 °С.

Создание нитридной керамики полной нитридизацией титана, циркония и гафния в атмосфере азота происходит через стадию образования слоистых структур. Для внутренней области характерен градиент элементного состава с уменьшением концентрации азота к центру образца. Особенность образующейся гетероструктуры объясняется тем, что до температуры перитектической реакции рост нитрида происходит одноориентационно по хемозпитаксиальному механизму в пределах зерна металла. При температуре выше температуры плавления металла образуется жидкая фаза, которая удерживается в объеме образца слоем тугоплавкого стехиометрического нитрида. С появлением расплава внутри нитридной оболочки образование нитрида происходит как в жидкой фазе, так и на внутренней поверхности внешнего слоя нитрида через множественное зарождение твердой нитридной фазы, о чем свидетельствует высокая плотность дислокаций.

После облучения фазовый состав нитридов сохранился, параметр кристаллической решетки не изменился. В результате облучения ионным пучком увеличивается открытая пористость приповерхностного слоя.

Для керамики ZrN_x до облучения, свободной поверхности после облучения и поперечного среза приповерхностного слоя после облучения наблюдается примерно равная плотность пор для исходного и облученного образцов.

Определено изменение твердости и модуля Юнга поперечного сечения образца (2400°C , 4 мин) при переходе через границу раздела ZrN – твердый раствор. Изменение твердости от 26– 36 ГПа в пределах слоя ZrN до 4.0–4.5 ГПа в пределах внутренней области твердого раствора подтверждает возможность формирования композитной структуры, образованной твердой оболочкой (ZrN) и относительно вязким ядром (твердый раствор внедрения азота в цирконии).

Создание нитридной керамики полной нитридизацией ванадия, ниобия и тантала в атмосфере азота так же происходит через стадию образования слоистых структур. На первом этапе образуются гетероструктуры состава Me_xN_y – (твердый раствор азота в металле) – Me_xN_y ($Me = V, Nb, Ta$). Внешний слой композита состоит из стехиометрических нитридов, для внутренней области характерен градиент элементного состава с уменьшением концентрации азота к центру образца. Структура керамики однородная и плотная, поры и пустоты не наблюдаются, границы зерен не различимы.

Установлена зависимость электросопротивления компактных нитридов ванадия, ниобия и тантала от температуры. Нитриды ванадия и ниобия занимают промежуточное положение между полупроводниками и ионными проводниками. Нитрид тантала занимает промежуточное положение между металлическими и полупроводниковыми соединениями, ближе к полупроводникам.

В четвертой главе рассмотрены свойства керамики и керамических изделий, созданных прямым окислением или нитридизацией металлических заготовок. Керамика обладает высокой устойчивостью к химической коррозии: воздействию соединений серы, щелочных металлов, водяного пара, кислых, щелочных атмосфер (HCl , HF , SO_2 , SO_3 , NH_3) и окислительно-восстановительных средах при высоких температурах. Концентрированные плавиковая, соляная, азотная кислоты, их растворы, растворы $NaOH$ при разной температуре и при нагревании в ультразвуке не реагируют со стехиометрическими и нестехиометрическими нитридами с высоким содержанием азота. Керамика на основе стехиометрического нитрида и нестехиометрических нитридов с высоким содержанием азота устойчива к воздействию расплавов гидрофторида аммония при температуре $130-150^\circ\text{C}$ и нитрата натрия при $330-350^\circ\text{C}$.

В окислительной атмосфере тонкостенные сотовые керамические и металлокерамические блоки из гематита, рутила, бунзенита и Ni/NiO выдерживали до сотни циклов. Восстановительное термоциклирование керамики на основе гематита (Fe_2O_3) приводит к изменению ее фазового состава. Восстановительное термоциклирование керамики на основе рутила (TiO_2), бунзенита (NiO) и металлокерамики (Ni/NiO) не приводит к изменению фазового состава.

Керамика, синтезированная при 1500°C (до температуры перитектики) и по составу близкая к стехиометрическому, начинает взаимодействовать с кислородом воздуха при 680°C , что выше температуры окисления композитов. Созданная при 2400°C (выше температуры пе-

ритектики) керамика из нитрида циркония, наиболее устойчива к окислению. Активная фаза окисления такой керамики протекает в интервале температур 1285-1300 °С.

Нагреванием рутила в вакууме синтезировали электропроводящую керамику, на которую посредством электрофореза наносили фотокаталитические материалы. Нагревание компактного рутила в вакууме при 1400 °С и давлении 10^{-5} – 10^{-7} бар приводит образованию на поверхности дефектного по кислороду Ti_xO_{2x-1} , который представлен преимущественно оксидами Ti_7O_{13} и Ti_8O_{15} . После отжига в вакууме при 1600 °С в течении 3 ч образуются фазы TiO и Ti_2O_3 и небольшое количество фазы анатаза и брукита. Основной фазой на поверхности образца является TiO .

Поверхность керамики на основе рутила модифицировали методом гидротермальной обработки, в 15 М растворе NaOH. После 36 ч гидротермирования образуется фаза титаната натрия $Na_4Ti_3O_8$.

Контролируемым окислением сплавов Ni/Fe разного состава синтезирована плотная токопроводящая керамика с высокой концентрацией шпинельных фаз. Инертные аноды на основе железоникелевой шпинели показали высокую устойчивость в криолито-глиноземном расплаве при поддержании оптимальных параметров электролиза.

Окислением заготовок, состоящих из комбинации металлических волокон и порошков оксидов, созданы высокоэффективные волокнистые керамические фильтры для очистки горячих газов от твердых примесей на фильтрующем гарнисажном слое. Комбинированием сеток, металлического войлока и порошков соответствующих оксидов разных фракций созданы плоские и цилиндрические фильтры с разными фильтрующими свойствами.

На основе комбинации керамических (рутил) и металлокерамических (Ni/бунзенин) готовых изделий созданы устройства экологического обеспечения высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов, внедрением которых решена проблема образования зон резкого охлаждения или низкотемпературных коридоров, организована эффективная рекуперация тепла и нейтрализация токсичных компонентов отходящих газов без достижения экстремально высоких температур и использования катализаторов.

Предложенное техническое решение основано на структурировании газового потока пропусканием через систему параллельных каналов сотовой структуры. Направление отходящих газов в каналы керамических сотовых блоков усредняет температуру в дымоходе и создает поступательное движение газов без избыточной турбулентности. Для предотвращения повторного образования полиароматических соединений за блоками-дожигателями, в системе установлен высокоэффективный керамический теплообменник. В теплообменнике реализован принцип «закалки потока», при котором очищенные отходящие газы с высокой скоростью охлаждаются до ~450 °С.

Проведено сравнение основных свойств керамики, создаваемой предлагаемыми методами с керамикой, создаваемой традиционными керамическими технологиями.

В заключительной части диссертационной работы автором сформулированы и представлены выводы.

В целом, судя по количеству проведенных синтезов, анализу полученных результатов, оценке свойств материалов, изготовлению изделий можно заключить о большом объеме вы-

полненной работы, что производит хорошее впечатление о диссертанте, как о грамотном исследователе.

Диссертацию отличает ясный стиль изложения, а ее оформление в целом отвечает предъявляемым требованиям к диссертационным работам.

Содержание автореферата и публикаций в полной мере отражают основное содержание работы.

Материалы диссертации прошли **апробацию** на специализированных семинарах и опубликованы в различных научных изданиях.

Таким образом, диссертационная работа Чернявского А.С. представляет собой законченное, сформулированное, детально проработанное экспериментальное исследование, бесспорно, имеющее значение для решения проблем создания принципиально новых высокотемпературных керамических и металло-керамических материалов конструкционного назначения.

Основные результаты диссертационной работы получены автором лично. **Достоверность и обоснованность** основных научных положений и выводов диссертации обеспечивается корректным применением исходных данных, соответствием использованных методов реальным принципам и условиям получения материалов методом полного оксидирования или нитридации, а также подтверждается результатами апробации предложенной методики на основе натуральных экспериментов, получением изделий и совпадением результатов расчетных и экспериментальных данных и результатов практической деятельности.

Однако, к диссертационной работе имеется ряд замечаний, которые не носят принципиального характера, не уменьшают положительного отношения к работе и не снижают научную и практическую значимость представленной работы.

Замечания к работе:

1. Диссертант часто приводит данные об оксидировании образцов и повторным оксидировании, но не пишет на скольких образцах проводились данные эксперименты и какова погрешность результатов?

2. Автор в работе часто говорит о формировании керамики при синтезе с малой или большой пористостью, но значения пористости в работе не приводит. Тоже относится к микротвёрдости синтезированных материалов, значение которой часто не приводятся.

3. Чем синтез оксидов путём оксидирования металлов в положительную сторону отличается от метода микродугового оксидирования?

5. Как можно объяснить разную микроструктуру свободной поверхности и поперечного скола синтезированного материала (рис. 2.40, стр. 99)?

6. На изображении РЭМ волокон корунда не соблюдается пропорция размера. Также нет пояснений откуда вытекает алюминий?

7. В тексте автореферата отсутствует ссылка на рис. 14.

8. В тексте диссертации и в автореферате имеется ряд орфографических ошибок.

Заключение.

Диссертация хорошо структурирована, грамотно оформлена и **полностью соответствует паспорту заявленной специальности 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких неметал-**

лических материалов. Автореферат написан хорошим научным языком. Обращает на себя внимание информативность представленных рисунков и четкость обсуждения полученных результатов. Диссертация является цельным и завершенным исследованием на актуальную тему, отличающимся новизной, имеет научную и практическую значимость. Результаты диссертации достоверны, а заключение и рекомендации научно обоснованы.

На основании изложенного – диссертационная работа А.С. Чернявского «РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПОЛНЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ ИЛИ НИТРИДИЗАЦИЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК ЗАДАННОЙ ФОРМЫ», выполненная на высоком научном уровне, обладающая всеми необходимыми элементами квалификационной работы, соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям по пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК, утвержденном постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 01.10.2018 г.) и является завершенной научно-квалификационной работой.

Считаю, что **Чернявский Андрей Станиславович**, в полной мере заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Начальник лаборатории технической керамики
НИЦ «Курчатовский институт» -
ЦНИИ КМ «Прометей», д.т.н. по специальности
05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Тел.: +7 (904) 551-49-55

E-mail: perevislov@mail.ru

С.Н. Перевислов

Подпись Перевислова С.Н. заверяю
ученый секретарь ученого совета, к.т.н.



Б.В. Фармаковский

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»).

Адрес: 191015, Россия, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49.

Тел.: +7 (812) 274-37-96 Факс: +7 (812) 710-37-56.

E-mail: mail@crism.ru.