

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.

Диссертация А.С. Чернявского посвящена разработке новых эффективных подходов к изготовлению оксидных и нитридных керамических материалов, которые позволят контролировать химический состав поверхности (в том числе и порового пространства), создавать достаточно прочные сетчатые керамические структуры или обладающие заданной пористостью, востребованные для применения при относительно низких (например, сорбенты, носители катализаторов) и при повышенных температурах (высокотемпературные газовые фильтры, устройства утилизации отходов), что является весьма **актуальной задачей**. Особенно это важно в контексте бурного развития промышленности, которая ставит как новые задачи по созданию конструкционных материалов, так и приводит к увеличению эффекта загрязнения окружающей среды, который позволят нивелировать современные природосохраняющие технологии.

Для установления **степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе**, необходимо кратко проанализировать содержание диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы (260 ссылок) и трех приложений. Объем диссертации составляет 344 страницы и включает в себя 378 рисунков и 27 таблиц. Структура диссертации является традиционной и соответствует требованиям, установленным ВАК России.

Во введении сформулированы актуальность, основная цель и задачи исследования, отражены методология, научная новизна и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения и раскрыт личный вклад автора.

Глава 1 диссертации представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены способы создания и области применения керамических материалов и изделий из них, основные подходы формирования керамики с необходимыми свойствами. Рассмотрены особенности высокотемпературного окисления металлов, представлена эволюция представлений о формировании керамических пленок. На

основе проведённого анализа сделано заключение о перспективности и актуальности выбранного направления исследований.

В рамках **Главы 2** подробно изучены особенности кинетики оксидирования титана в зависимости от температуры, размера и формы заготовки, обсуждены причины формирования многослойной структуры оксидной керамики в результате данного процесса. Показано влияние на кинетику окисления способа изготовления исходных образцов и присутствующих примесей. Установлено, что образование объемной керамики происходит в результате встречной диффузии атомов металла и окислителя через образовавшийся оксидный слой. Исследование кинетики образования компактных оксидов железа, никеля и меди выявило отсутствие влияния на нее формы и объема металлической заготовки. Особенно интересным с фундаментальной и прикладной точек зрения является разработка методов изготовления композиционных керамических материалов путем контролируемого окисления сплавов, например, алюминия, содержащего магний, и железа-никелевых сплавов, в ходе которой выявлена возможность благодаря варьированию температурного режима контролировать содержание сложных оксидов со структурой шпинели ($MgAl_2O_4$, $NiFe_2O_4$), что оказывает влияние на функциональные свойства.

В **Главе 3** представлены данные по формированию керамики на основе нитридов подгрупп титана и ванадия в результате взаимодействия металлических заготовок с атмосферой азота при температурах 1500 – 2400°C. Установлена стадийность процесса, показано формирование слоистых структур. Экспериментально изучено взаимодействие нитридов титана и гафния с высокоэнергетическими ионами ксенона; показано, что такое воздействие приводит к образованию нано- и микропор в приповерхностном слое при сохранении фазового состава и микроструктуры в объеме материала ниже приповерхностной области (глубина >30–40 нм). Для процесса нитридации рассчитаны коэффициенты диффузии в сосуществующих фазах, дана оценка толщины каждого слоя, образующегося при диффузионном насыщении титана и циркония азотом; установлен лимитирующий параметр – диффузионная подвижность атомов азота как для внутренних границ раздела, так и для внешней поверхности образца.

Глава 4 посвящена изучению устойчивости получаемых керамических материалов по отношению к действию химических реагентов (кислоты, щелочи, расплавы солей, водяной пар, атмосфера H_2S , NH_3 , воздушная, азотная атмосфера), в том числе при нагревании до температуры 1000°C. Показана высокая стабильность полностью оксидированной керамики при нагреве на воздухе, а нагрев в восстановительной атмосфере приводит к разрушению материалов на основе оксидов

железа и никеля. В то время как нитридная керамика подвергается окислению, характер которого зависит не только от химического состава, но и от температуры получения.

Автором представлены экспериментальные данные по модификации поверхности керамических изделий путем высокотемпературного вакуумирования и гидротермальной обработки в щелочном растворе, что приводит к изменению фазового состава и микроструктуры.

Показаны функциональные возможности изготовленных на основе железоникелевых сплавов электродов, содержащих включения фазы шпинели, керамических волокнистых фильтров для очистки горячих газов от твердых примесей. На основе комбинации керамических (рутил) и металлокерамических (Ni/бунзенит) сотовых изделий созданы устройства экологического обеспечения высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации **положения, выводы и рекомендации являются полностью научно обоснованными**, базируются на объемном проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных физико-химических методов исследования.

Научная ценность и новизна работы заключается в том, что автором разработаны научные основы для целенаправленного изготовления оксидных и нитридных керамических материалов заданной формы (в том числе и тонкостенных, и со сложной внутренней пустотной структурой) в результате контролируемой конверсии металлических заготовок с использованием различия парциальных коэффициентов диффузии и возможного образования свободного объема.

Автором выявлены критически важные физико-химические закономерности, связывающие микроструктуру, элементный и фазовый состав керамических продуктов с химической природой преобразующегося металла и реагирующего с ним газа, параметрами процесса (температура, длительность, давление газообразного реагента). В рамках этого установлена стадийность процесса формирования керамики, причины формирования ее текстуры.

Изучены особенности создания керамических материалов при температурах, предполагающих присутствие в объеме жидкой фазы (расплав).

Показана возможность конструирования керамических материалов на основе оксидов титана, железа, меди, никеля, алюминия и твердых растворов металлов, нитридов металлов подгрупп титана и ванадия в результате чередования стадий оксидирования и нитридации металлических образцов.

Полученные научные данные имеют несомненный интерес для понимания фундаментальных основ в исследовании механизма и кинетики процесса диффузии на большие расстояния атомов окислителя, взаимодействия металлов с газами-окислителями, исследования субструктуры и свойств образующихся керамических материалов, создания в рамках предложенного подхода керамических материалов с заданными свойствами и тонкостенных изделий на их основе.

Дополнительно новизна разработок подтверждена получением десяти российских и иностранных (США) патентов на изобретения.

Практическая значимость работы весьма велика и заключается в том, что разработанный одностадийный метод может найти самое широкое применение для создания оксидных и нитридных керамических материалов различной химической природы и заданной формы. Сформулированные подходы могут быть легко масштабированы для производства, что подтверждают разработанная технологическая документация и акт о внедрении результатов диссертационной работы.

Отдельно необходимо отметить возможность рационального сочетания аддитивных технологий изготовления металлических заготовок сложной формы и предложенных А.С. Чернявским подходов к их преобразованию в оксидные и нитридные керамические материалы.

В диссертации раскрыты примеры практического применения созданных методов для решения конкретных задач, в частности, в устройствах экологического обеспечения высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов, каталитической и термической очистки газов от примесей, в создании перспективного тепловыделяющего элемента для высокотемпературного газового реактора, в изготовлении нерасходуемых электродов для выплавки алюминия на основе железоникелевой шпинели, при изготовлении высокопроизводительных керамических волокнистых фильтров для очистки горячих газов.

Полученные в диссертации результаты могут быть рекомендованы и полезны для научно-исследовательских учреждений и промышленных предприятий, занимающихся интенсивным изучением, внедрением, изготовлением керамических изделий, в том числе сложной формы. Результаты диссертационной работы по разработке физико-химических основ технологии изготовления керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок заданной формы могут быть использованы в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», АО ВНИИХТ ГК Росатом, ИСМАН им. А.Г. Мержанова РАН, АО "СХК", АО "ВНИИНМ", АО "ГНЦ НИИАР", ТПУ, в учебных заведениях для выполнения научных работ и для внедрения в учебный

процесс при подготовке студентов по направлениям неорганической химии, процессов и аппаратов химической технологии в ВУЗах страны: МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, НИТУ МИСИС, МГТУ им. Н.Э. Баумана, МФТИ, НИЯУ МИФИ, МИСиС (Москва); СПбГУ (Санкт-Петербург); ТулГУ (Тула); УГАТУ, УУНИТ (Уфа); ИГУ (Иркутск); ВГУ, ВГПУ (Воронеж); КФУ (Казань) и др.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических методов исследования, согласованностью полученных данных между собой и с известными данными других исследователей.

Материал, представленный в диссертации, прошёл широкое обсуждение на всероссийских и международных конференциях. Количество статей и перечень научных журналов, в которых опубликованы основные результаты работы, соответствуют требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы. В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники.

При общей положительной оценке у оппонента возникли по диссертации А.С. Чернявского **следующие вопросы и замечания:**

1. Возникает вопрос, с чем автор связывает то, что на скорость окисления для титана влияют краевые эффекты, размер и форма заготовки, а для железа, никеля и меди этого эффекта не обнаружено.

2. Автором установлено, что на кинетику окислирования титана значительно влияют примеси. Вероятно, было бы правильным выявить химическую природу этих примесей и найти объяснение механизму их действия.

3. На стр. 124-127 описан эксперимент по исследованию влияния добавки кислорода на морфологию продукта взаимодействия титана и ниобия с азотом. В тексте и подписях под рисунками образующиеся продукты называются нитридами соответствующих металлов, однако не приводится подтверждение их элементного и фазового состава. Возможно ли, что в данных случаях образуются не нитриды, а оксинитриды металлов? Влияет ли на соотношение азота и кислорода в оксинитридах металлов длительность выдержки в созданной газовой атмосфере?

4. Применение картирования распределения основных элементов для микрофотографий СЭМ сколов керамических материалов, полученных, например, на основе сплавов 50%Fe-50%Ni, позволило бы более уверенно говорить о формировании градиента по элементному и фазовому составу в зависимости от глубины.

5. Не вполне ясна причина появления азотсодержащих фаз после обработки в

вакууме керамики на основе рутила (гл. 4.2.1, стр. 260).

б. Имеются некоторые погрешности в оформлении и структурировании материала, что несколько затрудняет восприятие, например:

а. В подписях под рисунками не всегда есть указание объекта и условий воздействия;

б. В таблицах 2.4-2.6 рациональным было бы привести элементный состав образцов. В таблице 3.5 отсутствует указание на единицы измерения размеров ОКР фаз нитридов титана. В таблице 4.1 не приведены данные об использованном травящем агенте, а в сноске для ZrN приводятся титансодержащие фазы. Данные таблицы 4.3 хорошо было бы дополнить сведениями о ПДК указанных веществ.

с. Вывод о влиянии парциальных коэффициентов диффузии на формирование участков с высокой пористостью или свободного объема сделан уже на странице 103, что предваряет описание соответствующих экспериментов на стр. 116-127.

д. Описание экспериментов по нитридизации элементов IV и VB-групп в разделах 2.3.2 и 2.3.3 возникает неожиданно, отсутствуют синтетические подробности, результаты не поддержаны экспериментами по кинетике процессов при различных температурах, которые приведены далее в главе 3.

Указанные замечания не затрагивают существа работы и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных, научную значимость и корректность сделанных выводов диссертационной работы А.С. Чернявского.

Изложенные результаты диссертационной работы **соответствуют паспорту специальности 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и изделий (отрасль науки – технические)** по направлениям исследований: п 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.»; п. 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.»; п. 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, электромагнитные, сегнетоэлектрические, оптические и др.). Диаграммы состояния. Полиморфные переходы. Равновесные и неравновесные состояния.»; п. 4. «Решение проблемы «дисперсность-состав-структура-свойство» для конденсированных поли- и монодисперсных систем.».

Тематика диссертационной работы соискателя 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 исследования соискателя 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.

Диссертация Чернявского А.С. является законченной научно-квалификационной работой, в которой поставлена и решена актуальная научная проблема, имеющая важное народнохозяйственное значение, получены и проанализированы результаты высокого уровня по установлению фундаментальных закономерностей формирования керамики в процессе 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 масштабной научной проблемы получения новых многофункциональных материалов и развития технологий создания изделий на их основе.

На основании вышеизложенного можно заключить, что по актуальности, научной новизне, объему и качеству экспериментального материала, практической значимости, по совокупности полученных результатов диссертационная работа «Разработка физико-химических основ технологии изготовления керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок заданной формы» 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 24.09.2013 г. № 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».

Главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН),

доктор химических наук,

специальность:

02.00.01 – неорганическая химия.


Симоненко Елизавета Петровна

28.09.2023



Почтовый адрес: 119991, г Москва, Ленинский пр. 31, ИОНХ РАН

Тел.: +7 (495) 775 65 85, доб. 108

E-mail: ep_simonenko@mail.ru