

## Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Крыжанова Михаила Валентиновича  
“Исследование восстановления оксидных соединений тантала магнием”,  
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких  
металлов»

Основы металлотермии (процесса восстановления оксидов активными металлами) созданы в 19 веке Н.Н. Бекетовым и Г. Гольдшмитом. Одним из наиболее полезных для практики направлений является магниетермия, которую используют для получения порошков тугоплавких металлов, сплавов и керамики. Побочным (шлаковым) продуктом магниетермии является оксид магния, который, обычно, удаляют растворением в соляной кислоте. Наиболее часто магниетермию осуществляют в высокотемпературных печах. Перспективным для промышленного освоения является вариант проведения магниетермического процесса в режиме горения, разработанный школой академика А.Г. Мержанова в рамках исследования СВС-процессов.

Диссертационная работа Крыжанова Михаила Валентиновича является продолжением исследований по магниетермии и направлена на получение высокодисперсного порошка тантала с высокой удельной поверхностью, который используют для изготовления радиоэлектронных устройств, поэтому работа является актуальной. Высокодисперсные порошки тантала

обеспечивают высокий удельный заряд конденсаторов при малой массе и габаритах.

Новизна постановки диссертационной работы М.В. Крыжанова состоит в реализации различных подходов, использующих магниетермию, и сравнительный анализу их возможностей для получения наноразмерных порошков тантала.

Для экспериментальных исследований было разработано 4 технологических подхода:

- 1) печная технология получение тантала из смеси порошков пентаоксида тантала и магния;
- 2) печная технология восстановления тантала из пентаоксида тантала парами магния;
- 3) синтез из смеси порошков пентаоксида тантала с магнием в режиме СВС;
- 4) восстановление танталатов парами магния в печах

В исследованиях использованы широкий спектр методов определения характеристик порошков (гранулометрического состава, удельной поверхности насыпной плотности), метод исследования пористости, а также рентгенофазовый и химический анализы, атомно-эмиссионная масс-спектрометрия, электронная микроскопия, газоадсорбционная хроматография.

Диссертационная работа содержит введение, литературный обзор, термодинамический анализ, описание установок и методик, результаты экспериментальных исследований и выводы по диссертации.

Во введении и обзоре литературы М.В. Крыжанов описал состояние проблемы, провел анализ базовых работ по получению порошков тантала из оксидов и солей, уделяя большое внимание процессам магнетермического восстановления оксидов тантала. На основе проведенного анализа диссертант изложил программу исследования, включающую термодинамический анализ магнетермического восстановления оксидов тантала, разработку экспериментальных подходов, исследование закономерностей и механизмов восстановления оксидов тантала и определение оптимальных условий получения высокодисперсных порошков тантала с развитой поверхностью.

По данным термодинамического анализа адиабатическая температура взаимодействия  $Ta_2O_5$ ,  $MgTa_2O_6$  и  $Mg_4Ta_2O_9$  с магнием составляет соответственно 2590, 2580 и 2150 К.

В методической части диссертации дано детальное описание экспериментальной установки. Магнетермическое печное восстановление проводили в реакторе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 100 мм и рубашкой водяного охлаждения. В реактор вводили реагенты в виде слоя перемешанной смеси или в виде двух пространственно разделенных слоев, верхний слой оксид тантала, а нижний – магний. Реактор устанавливали в шахтную печь электросопротивления, вакуумировали, после чего проводили нагрев. Для варианта с перемешанными реагентами нагрев проводили до температуры воспламенения смеси, а затем нагрев отключали. Для варианта с разделенными слоями восстановление оксидов тантала

осуществлялось парами магния в разогретой печи течении длительного времени, после чего нагрев отключали.

Для магнетемического восстановления в режиме СВС смесь оксидов тантала и магния прессовали в виде цилиндрических таблеток. Таблетки помещали в реактор и воспламеняли электроспиралью. После сгорания и охлаждения, таблетку извлекали из реактора.

Основное содержание диссертационной работы изложено в главах 3-5. В исследованиях был получен ряд новых, полезных для науки и практики, результатов:

- при нагреве в печи смеси  $Ta_2O_5$  с Mg до температуры 800K происходит воспламенение смеси с последующим объемным горением, которое сопровождается разбросом смеси; введение в смесь хлорида натрия в качестве разбавителя снижает температуру горения, подавляет разброс и позволяет увеличить удельную поверхности порошка тантала в 3 раза;
- при нагреве в печи слоевой композиции (верхний слой  $Ta_2O_5$  и нижний слой Mg) до температуры, превышающей температуру плавления магния, протекает процесс восстановления  $Ta_2O_5$  парами Mg; скорость магнетермического восстановления определяется скоростью фильтрации паров магния в слое  $Ta_2O_5$ ; скорость фильтрации паров магния, в свою очередь, определяется размером пор оксидного слоя и разницей давлением в реакторе и в реагирующем слое; снижение скорости фильтрации позволяет повысить удельную поверхность почти в 2 раза и получить порошок Ta с удельной поверхностью  $12,2 \text{ м}^2/\text{г}$ .

- установлено влияние дисперсности и соотношения пентаоксида тантала и Mg, плотности и температуры смеси на характеристики СВС, состав продуктов синтеза и удельную поверхность восстановленного тантала. В оптимальных условиях и при добавлении в исходную смесь NaCl получен порошок тантала, не содержащий магния, с удельной поверхностью  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ .

- было установлено, что наиболее успешным подходом, позволившим получить паноразмерные высокопористые порошки титана с удельной поверхностью до  $80 \text{ м}^2/\text{г}$  и насыпной плотностью на уровне  $1,5 \text{ г}/\text{см}^3$ , является восстановление танталата  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  парами магния в печах при температуре  $1103\text{К}$ ; магниетермические порошки имеют мезопористую структуру, основную её часть обеспечивает поверхность мезопор диаметром менее  $10 \text{ нм}$ ;

-показана возможность использования магниетермических танталовых порошков для изготовления анодов конденсаторов с зарядом до  $180000 \text{ мкКл}/\text{г}$ .

Следует отметить, что по результатам исследований в 2012 году при участии диссертанта получен патент на способ получения порошка тантала.

В качестве замечаний можно отметить следующее:

В обзоре отсутствуют важные публикации, С.С. Мамяна и В.И.

Вершинникова по магниетермическому СВС, внесших большой вклад в становление и развитие магниетермического варианта СВС (V. I. Vershinnikov, T. I. Ignat'eva, V. N. Semenova, and I. P. Borovinskaya. Preparation of Ultrafine

and Nanosized MoSi<sub>2</sub> Particles by Self-Propagating High-Temperature Synthesis with a Reduction Step. *Inorganic Materials*, 2014, Vol. 50, No. 5, pp. 473–478.

С.С. Мамян, А.А. Ширяев, А.Г. Мержанов. Термодинамические исследования возможности образования неорганических материалов в режиме СВС с восстановительной стадией. *ИФЖ*, 1993, 6, 4, 431-439)

2. В работе отсутствуют материалы о взаимодействии автора с предприятиями и продвижении результатов в практику (Акты внедрения, результаты испытаний и т.п.).

Сделанные замечания не умаляют достоинств диссертационного исследования. Научные положения, выводы и практические рекомендации, сформулированные в диссертации, хорошо обоснованы и достоверны, поскольку основаны на результатах фундаментальных исследований диссертанта, полученных с помощью современных методов исследования. Личный вклад автора заключается в проведении термодинамического анализа, осуществлении экспериментов по исследованию влияния условий восстановления на характеристики порошков, в обработке и систематизации полученных результатов. Постановка задачи и обсуждение результатов выполнены совместно с научным руководителем. Автореферат и опубликованные статьи отражают основное содержание диссертации. По объему полученных результатов и их научному уровню диссертационная работа М.В. Крыжанова соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук

согласно п.9 ” Положения о порядке присуждения ученых степеней“, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, а автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук, по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент, заведующий Лабораторией жидкофазных СВС-процессов и литых материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН),

доктор технических наук, профессор



В.И. Юхвид

Специальность, по которой защищена докторская диссертация:

01.04.17-Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

Подпись В.И. Юхвида удостоверяю,

Ученый секретарь ИСМАН, к.ф.-м.н



О.К. Камынина

Юхвид Владимир Исаакович, заведующий лабораторией, доктор технических наук, профессор. 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул.

Академика Осипьяна, д. 8. Тел. 8 496 524 6396, e-mail:yukh@ism.ac.ru

10 марта 2016 г.