



**«УТВЕРЖДАЮ»**

Проректор НИТУ «МИСиС»  
по науке и инновациям,  
д.т.н., профессор

  
М.Р. Филонов

“12” февраля 2015г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» на диссертационную работу Милосердова Павла Александровича

“Получение литой керамики на основе тугоплавких силицидов и оксидов методом СВС - металлургии под давлением газа”, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.17-химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Создание новых материалов, способных эффективно работать при высоких температурах (до 2000°С) в агрессивных средах и технологий их получения является одним из приоритетных направлений наук о материалах. В эту группу входит керамика на основе тугоплавких силицидов, оксидов и их композиций. В промышленности такие материалы, как правило, получают методами порошковой металлургии.

Большие перспективы для получения керамических материалов имеет технология, основанная на горении и получившая название “Самораспространяющийся высокотемпературный синтез” (СВС). Само явление СВС и возможность синтеза этим методом широкого круга тугоплавких неорганических материалов из смесей металлов и неметаллов была открыта в 1967 году российскими учеными Мержановым А.Г., Боровинской И.П. и Шкиро В.М.

Одним из вариантов этой технологии является СВС - металлургия, основы которой были заложены в 1975-1995 г. в работах Юхвида В.И. с

соавторами. В СВС - металлургии в качестве исходного сырья используют высокоэкзотермические смеси с температурой горения свыше 2500 - 3000 °С, что позволяет получать керамические материалы в литом виде. К этому направлению относится и диссертационная работа П. А. Милосердова, направленная на развитие научных основ СВС литой тугоплавкой силицидной и оксидной керамики, обладающей высокой жаростойкостью и коррозионной стойкостью.

**Тема диссертационной работы П. А. Милосердова является актуальной**, поскольку силицидная и оксидная тугоплавкая керамики имеют перспективу промышленной реализации, а возможности СВС-металлургии позволяют создать высокопроизводительную энергосберегающую технологию. Диссертационная работа является продолжением исследований по синтезу тугоплавких неорганических материалов, проведенных ранее В.А. Горшковым, защитившим докторскую диссертацию в 2011 году.

**Новизна постановки диссертационной работы П.А. Милосердова состоит:**

- в выборе новых объектов для автоволнового синтеза бинарных силицидов тугоплавких металлов (Mo-W-Si, Mo-Nb-Si, Mo-Ti-Si), оксидных твердых растворов (Al-Cr-Zr-O) и металлокерамических материалов ( $Al_2O_3-Cr_2O_3-TiC$  и  $Al_2O_3-Cr_2O_3-TiC-Cr_3C_2$ );
- в разработке высокоэкзотермических систем термитного типа для синтеза литой бинарной керамики на базе термодинамических расчетов, таких как  $MoO_3/WO_3/Al/Si$ ,  $MoO_3/Nb_2O_5/Al/Si$ ,  $MoO_3/TiO_2/Al/Si$ ,  $MoO_3/Al/Zr$ ,  $CrO_3/Cr_2O_3/Al/Ti/C$  и др.;
- в установленных закономерностях и механизмах автоволнового синтеза керамики в режиме горения;
- в установленных закономерностях и механизмах формирования состава и структуры литой керамики.

**Экспериментальные исследования позволили получить ряд новых результатов для теории и практики СВС- процессов:**

- изучены закономерности СВС- металлургии литых бинарных силицидов в системах: Mo-W-Si, Mo-Nb-Si, Mo-Ti-Si и определены оптимальные условия их получения в режиме горения. Показано, что для первых двух систем можно получать бинарные силициды при любом соотношении  $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$  и  $\text{MoSi}_2/\text{NbSi}_2$ , а в третьей системе содержание  $\text{TiSi}_2$  ограничено соотношением  $\text{MoSi}_2/\text{TiSi}_2 = 1:1$ . Для смесей с низкой температурой горения показано возможность получения литой силицидной керамики при добавлении энергетической добавки  $\text{CaO}_2/\text{Al}$ , которая позволила увеличить температуру горения выше  $2500^\circ\text{C}$ .

- с помощью СВС – металлургии получена литая керамика на основе композиций оксидов алюминия, хрома и циркония, изучены закономерности синтеза и определены оптимальные составы смесей для синтеза; показано, что после кристаллизации керамики образуется двухфазная структура, в которой раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  формирует сплошную среду, а  $\text{ZrO}_2$  дискретно распределен в ней;

- с помощью СВС – металлургии синтезированы литые металлокерамические материалы в системах:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC} - \text{Cr}_3\text{C}_2$ , изучены закономерности формирования микро и макроструктуры карбидной и оксидной фаз, определены оптимальные условия синтеза получения металлокерамики;

- показано сильное влияние начального давления, соотношения исходных реагентов, масштабного фактора и активирующих добавок на пределы и характеристики горения, полноту гравитационной сепарации металлической и оксидной фаз продуктов горения, формирование химического и фазового состава продуктов синтеза, их макро- и микроструктуру.

**Практическая значимость** диссертационной работы состоит в разработке лабораторных СВС-технологий и наработке опытных партий литых бинарных силицидов:  $\text{MoSi}_2 - \text{WSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2 - \text{NbSi}_2$  и  $\text{MoSi}_2 - \text{TiSi}_2$ . Автором предложены практические решения по получению литых оксидных композиционных материалов  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$  и

керметов, состоящих из твердого раствора  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ , в котором распределены зерна карбидов хрома и титана. Испытания, проведенные в ИМЕТ РАН г. Москва, показали, что наилучшими свойствами для спекания новой конструкционной керамики обладает композиционный материал состава:  $\text{Mo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{Si}_2$ . Испытания керметных материалов, проведенные в ООО «ВИРИАЛ» г. Санкт-Петербург, показали, что для создания режущих пластин наилучшими характеристиками (на уровне материала ISKAR IN23 из  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiCN}$ ) обладают  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC--Cr}_3\text{C}_2$ . Таким образом, данные материалы имеют перспективу практической реализации.

**Основные результаты диссертации опубликованы** в 5 статьях в реферируемых научных журналах, 1 патенте РФ и в 13 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Структура диссертационной работы, которая состоит из введения, пяти глав, выводов, приложений и полностью соответствует решению целей и задач проведенного исследования.

**Во введении** обоснована актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследований, рассмотрена научная новизна работы, рассмотрена перспектива использования полученных литой СВС-керамики в практике для создания функциональной, конструкционной и режущей керамики.

**В первой главе** проведен обзор литературных данных по СВС и его основных технологических направлений. Большое внимание было уделено исследованиям по СВС – металлургии: воздействию на процесс, состав и структуру продуктов горения давления газа и центробежных сил, состава смесей и характеристик реагентов. Показана научная новизна и практическая значимость результатов работы.

**Во второй главе** описаны методы проведения синтеза и исследования автоволнового синтеза, изучения состава и структуры литой керамики, изложена методика термодинамических расчетов, рассмотрены конструкции лабораторного и опытно-промышленных СВС – реакторов для проведения экспериментальных исследований под избыточным давлением газа. Для

синтеза литой керамики диссертант использовал различные смеси термитного типа:  $\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{Al}/\text{Si}$ ,  $\text{MoO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}$ ,  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{Si}$ ,  $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Zr}$ ,  $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Ti}/\text{C}$  и др.

**В третьей главе** изложены результаты диссертационного исследования по изучению закономерностей СВС литой керамики на основе силицидов молибдена, вольфрама, ниобия, титана и композиционных материалов на их основе, выявлены возможности управления процессами горения, формированием состава, структуры и свойств продуктов.

Показано, что высококалорийные смеси  $\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{Al}/\text{Si}$  и  $\text{MoO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}$  способны гореть в широких интервалах концентраций реагентов, а продуктами горения являются литые бинарные силициды и корунд, которые формируются в виде слоев и легко отделяются друг от друга. Напротив, смеси  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{Si}$  имеют пределы горения по концентрации реагентов  $\text{MoO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  с точки зрения обеспечения гравитационной сепарации.

Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии автор установил, что в зависимости от соотношения  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  в исходных смесях могут быть синтезированы как индивидуальные ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{NbSi}_2$  и др.), так и бинарные силициды  $\text{Mo}_x\text{W}_y\text{Si}_2$ ,  $\text{Mo}_x\text{Nb}_y\text{Si}_2$ ,  $\text{Mo}_x\text{Ti}_y\text{Si}_2$ .

Введение в реакционную смесь  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{Si}$  высокоэнергетической добавки ( $\text{CaO}_2/\text{Al}$ ) позволяет расширить пределы горения, степень гравитационной сепарации и диапазон концентраций  $\text{Mo}$  и  $\text{Ti}$  в бинарных силицидах.

Полученные литые целевые продукты нарабатывали в опытно-технологическом реакторе (СВС-30), измельчали в порошки и проводили их классификацию для последующего спекания. Эти исследования выполнены совместно с ИМЕТ РАН г. Москва. Показано, что наилучшими свойствами обладают спеченные образцы из твердого раствора  $\text{Mo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{Si}_2$ .

**Четвертая глава** посвящена изучению закономерностей автоволнового синтеза литой оксидной керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$ . Для синтеза использовали три высокоэкзотермических состава: 1 -  $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{ZrO}_2$ , 2 -  $\text{WO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$  и 3 -  $\text{MoO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$ . В оптимальных условиях продукты горения смесей 1 и 3 имеют литой вид, формируются в виде 2-х слоев (металлического и оксидного) и легко отделяются друг от друга. Для данной задачи целевым продуктом является оксидный материал.

По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии литые оксидные продукты представляют собой композиционные материалы, в которых матрица состоит из оксидного твердого раствора  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , а фаза  $\text{ZrO}_2$  распределена в ней в виде дискретных выделений, например. При увеличении массы смеси равномерность распределения  $\text{ZrO}_2$  в оксидной улучшается, что связано с увеличением времени «жизни» расплава. После измельчения слитков в порошки композиционная структура частиц сохраняется.

**В пятой главе** изложены результаты исследований, направленные на получение литой оксикарбидной керамики, состоящей из матрицы твердого раствора  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  и карбидных дисперсных фаз  $\text{TiC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_3$ . Из данной керамики были получены режущие пластины.

Разработаны смеси термитного типа  $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{C}$  и  $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{C}$ , способные к горению, а продуктами горения являются  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC-Cr}_3\text{C}_3$ .

Путем введения инертного разбавителя (понижения температуры горения и увеличения вязкости расплава продуктов горения) определены оптимальные условия получения перемешанных оксидных и карбидных фаз при отсутствии гравитационной сепарации жидкофазных продуктов горения.

Синтезированы металлокерамические материалы, в которых высокодисперсные карбидные зерна ( $\text{TiC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_3$ ) равномерно распределены в оксидной матрице из  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Получены (после измельчения металлокерамики) порошки требуемых фракций для спекания пластин режущих инструментов; после измельчения частицы порошков

сохраняли свою композиционную структуру. Проведенные в ООО «ВИРИАЛ» испытания полученных материалов показали перспективность использования композиционных порошков в системах:  $Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times TiC-Cr_3C_2$  и  $Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times TiC$  для изготовления режущих пластин.

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в данной работе. Список литературы содержит необходимую библиографическую информацию по всем рассматриваемым в диссертации вопросам.

**По диссертационной работе П.А. Милосердова имеются следующие замечания.**

1. Пункты научной новизны сформулированы неудачно: в п.2 не раскрыто в чем именно состоит сильное влияние добавки  $CaO_2/Al$ . Пункты 3 и 4 в большей мере описывает практическую значимость, а не научную новизну, т.к. не раскрыты установленные новые закономерности синтеза.

2. Поскольку диссертационная работа носит прикладной характер и направлена на создание технологических основ синтеза новых композиционных материалов на основе силицидов, оксидов, карбидов, то автору следовало бы разработать хотя бы лабораторные регламенты, а лучше ТИ и ТУ, на процесс получения порошков этих композиций. Однако техдокументация в диссертации не приведена.

3. При получении литой оксидной керамики образуются сплавы на основе алюминидов Mo, Ni, Cr, W, Fe, которые являются ценными материалами и могут быть использованы как полуфабрикат для получения порошков и литых изделий конструкционного назначения. Однако в диссертации и автореферате об использовании этих материалов сказано не достаточно.

В тоже время отмеченные недостатки не снижают общее положительное впечатление от диссертационной работы П.А. Милосердова. Диссертационная работа Милосердова П.А. представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне с применением современных методик контроля и анализа полученных продуктов.

Полученные в диссертации научные и прикладные результаты могут быть использованы в учебно-образовательных процессах НИТУ «МИСиС», РХТУ им. Д.И.Менделеева, Самарского государственного технического университета, Томского политехнического университета, Алтайского государственного технического университета, при подготовке магистрантов и аспирантов по направлению «Технология материалов».

По научной значимости и объему полученных результатов представленная работа удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Результаты подтверждены использованием современных методов физико-химических исследований. Диссертация и автореферат хорошо оформлены, прослеживается логика исследований, что отвечает поставленным задачам. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Все основные результаты работы опубликованы в реферируемых журналах и отражают содержание диссертации, докладывались на международных и всероссийских симпозиумах и конференциях. Исследования известны научной общественности и получили высокую научную оценку.

На основании вышеизложенного считаем, что Милосердов Павел Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа П.А. Милосердова “Получение литой керамики на основе тугоплавких силицидов и оксидов методом СВС - металлургии под давлением газа” является законченной научно-квалификационной работой, выполненной под руководством доктора технических наук В.А. Горшкова, содержащей новое решение актуальной научной задачи – получение литой тугоплавкой керамики на основе силицидов и оксидов методами СВС-металлургии, имеющей существенное значение для специальности 01.04.17-химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.




Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден на объединенном семинаре Научно-учебного центра СВС и кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий 11 февраля 2015г, протокол № 2.

Ученый секретарь кафедры ПМиФП,  
доцент, к.т.н.

 В.Ю. Лопатин

Ученый секретарь НУЦ СВС,  
В.н.с., доцент, к.т.н.

 В.В. Курбаткина

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования «Национальный  
исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский проспект, д.4, 119049, Москва  
Курбаткина Виктория Владимировна  
телефон 8 (499) 237-53-36  
E-mail: [vvkurb@mail.ru](mailto:vvkurb@mail.ru)