

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию

Абзалова Наиля Илдусовича

«Макрокинетические закономерности синтеза композиционных материалов на основе карбида титана в режиме горения

из гранулированной смеси»,

представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа посвящена исследованию макрокинетических закономерностей горения гранулированных смесей на основе карбида титана с металлическими связками и разработке научных основ нового энергоэффективного метода синтеза композиционных порошков на основе карбида титана в режиме горения из гранулированной шихты.

В работе, для получения композиционных материалов на основе карбида титана, выбран метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС характеризуется низким энергопотреблением, простотой, высокой производительностью, чистотой и однородностью продуктов, получаемых в одном технологическом цикле.

В многочисленных работах изложены преимущества СВС-материалов для термического напыления защитных покрытий на основе карбидов и родственных им композитов. При равных свойствах покрытия СВС-порошки обеспечивают существенную экономию энергии и вдвое меньшую трудоемкость по сравнению с традиционными методами получения порошков. Высокий экзотермический эффект образования TiC позволяет использовать большой выбор композиций и концентраций металлических связующих.

В данной работе применяется гранулирование исходных смесей для получения карбида титана с металлическими связующими. Следует отметить, что в засыпке из гранулированной шихты в процессе горения отсутствует характерный для порошковой смеси плохо проницаемый для газа слой расплава, который обеспечивает конвективный перенос тепла и сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения. Поэтому закономерности горения гранулированных смесей отличаются от порошковых. Т.к. общепринятой теории горения «безгазовых» гранулированных смесей нет, то выяснить, макрокинетические закономерности горения гранулированных смесей, возможно только экспериментально-теоретическим путем. Проведенные в диссертационной

работе исследования закладывают основу для создания математической модели горения гранулированных смесей.

Таким образом, актуальность диссертационных исследований не вызывает сомнений.

Содержание работы.

Диссертация объемом 148 страниц состоит из введения, 6 глав, заключения и содержит 52 рисунка и 16 таблиц. Список литературы содержит 145 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Глава один посвящена обзору научной литературы. В главе подробно описаны теория и практика самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, рассмотрена конвективно-кондуктивная модель горения. Рассмотрено гранулирование, и методы получения композиционных порошков. На основе анализа приведенных литературных данных сформулированы основные цели и задачи исследования.

В главе два описаны использованные в работе реагенты, представлена методика проведения экспериментов, подробно описаны стадии гранулирования, приведено описание экспериментальной установки для изучения закономерностей горения гранулированных составов насыпной плотности, методик, используемых для изучения характеристик исходных веществ и продуктов синтеза, данных, регистрируемых датчиками экспериментальной установки во время проведения эксперимента.

Третья глава посвящена исследованию фазового состава и структуры карбида титана с никелевой связкой, полученного методом СВС из гранулированной шихты с использованием порошков титана различной морфологии в спутном потоке инертного и активного газа. Установлено, что в отличие от порошковых смесей насыпной плотности продукты горения гранулированной шихты (Ti+C)+25%Ni (масс.) в отсутствие продува газом и в потоке азота сохраняют структуру и размеры гранул и легко дробятся до порошка. Для порошковой шихты как при наличии, так и в отсутствие потока газа, а для гранулированной смеси в потоке аргона продукты горения представляли собой спеки, плохо поддающиеся дроблению, независимо от морфологии титана. При исследовании микроструктуры продуктов горения, независимо от исходной смеси (гранулы или порошок насыпной плотности), обнаружено, что средний размер зерен карбида титана составляет 2-4 мкм, тогда как исходный размер частиц титана ~ 70 мкм). Обнаружено, что синтез в потоке азота приводит к исчезновению фаз интерметаллидов.

В четвертой главе приводятся обширные экспериментальные данные, посвященные влиянию добавки поливинилбутираля (ПВБ), используемой при гранулировании смесей для СВС, на процесс горения и образования продуктов. Одновременно с изменением добавки ПВБ в опытах варьировались содержание никеля в смеси и размер гранул. Наиболее важные результаты этих исследований: При увеличении содержания

органической связки в смеси с 1 до 2% (масс.) впервые был обнаружен новый конвективный режим горения смеси $(\text{Ti}+\text{C})\text{-}x\text{Ni}$, отличающийся более высокой скоростью фронта реакции, чем следует из теории фильтрационного горения. Сформулирована физическая модель конвективного режима горения, что позволило объяснить механизм попадания органической связки за видимый фронт горения. Экспериментальными данными и расчетами подтверждено, что для горения всех фракций изученных смесей выполняются условия реализации кондуктивной модели горения: скорость горения вещества гранулы и время передачи горения между гранулами не зависят от размера гранул. По экспериментальной скорости горения смесей рассчитана скорость горения вещества гранул и показано, что она намного выше как скорости горения порошка, так и скорости горения гранулированной смеси. В соответствии с конвективно-кондуктивной моделью, причиной полученных закономерностей является отсутствие влияния тормозящего эффекта примесных газов на скорость горения гранулированных смесей. Расчетным путем определено время передачи горения от гранулы к грануле, которое оказалось одинаковым для смесей с 10% и 20% Ni (масс.) и равным или меньше времени сгорания гранул.

Пятая глава посвящена получению двойного карбида $(\text{Ti},\text{Cr})\text{C}$ с никельсодержащей связкой, содержащего минимальное количество побочных фаз. Для этого варьировали как состав основной смеси Ti-Cr-C , так и никельсодержащих связок. Для получения продуктов синтеза в виде хрупких спеков, размол которых до порошкообразного состояния будет менее энергозатратным, применяли грануляцию исходных смесей. Для выяснения влияния гранулирования параллельно выполнены эксперименты для порошковых смесей. Показано, что для получения двойного карбида $(\text{Ti},\text{Cr})\text{C}$ со связкой из нихрома и малым количеством побочных фаз за одну стадию из гранулированной смеси, нужно использовать смесь 80% $(\text{Ti}+\text{C})$ /20%(3Cr+2C) (масс.), содержащую в качестве связки 20% (масс.) NiCr (X20H80). Показано, что продукты синтеза гранулированных составов 70% $(\text{Ti}+\text{C})$ /30%(3Cr+2C) и 80% $(\text{Ti}+\text{C})$ /20%(3Cr+2C) (масс.), как без связки, так и с никельсодержащей связкой, в отличие от порошковых смесей, представляют собой хрупкий спек из гранул исходного размера.

В шестой главе исследовано влияние содержания органической связки (поливинилбутирала) в диапазоне $x = 0\text{-}1,8\%$ (масс.) на скорость горения и фазовый состав продуктов синтеза гранулированных смесей Ti-Cr-C разного состава, в том числе при добавлении никельсодержащей связки NiCr. Наиболее важные результаты исследований, представленных в данной главе: Теоретически сформулировано достаточное условие для перехода кондуктивного режима горения гранулированных смесей в конвективный и проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными, показавшее корректность применения полученных соотношений для прогнозирования режима горения. Проведен сравнительный анализ динамики измельчения продуктов синтеза, полученных из порошковой и

гранулированной смесей. Показано, что скорость измельчения продуктов синтеза из гранулированной шихты в разы больше, чем из порошковой.

В заключении приведены основные результаты и выводы работы.

Достоверность результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов, приведенных диссертационной работе Абзалова Н.И. подтверждается их воспроизводимостью, использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность полученных результатов также подтверждена публикацией всех основных данных в высокорейтинговых научных журналах, докладами и обсуждениями результатов на конференциях и семинарах.

Научная новизна работы

В диссертационной работе Абзалова Н.И. впервые изучены закономерности горения гранулированных смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$, Ti-Cr-C при варьировании количества металлической связки (Ni , NiCr) в смеси. Изучено влияние добавки различного количества Ni и спутного потока газа на фазовый состав продуктов синтеза в системе $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$. Впервые определены закономерности горения гранулированных смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$, Ti-Cr-C при варьировании добавки поливинилбутирала. Впервые определены параметрические области реализации нового конвективного режима горения гранулированных смесей, который реализуется за счет воспламенения поверхности гранул горячими газообразными продуктами разложения поливинилбутирала. Впервые предложен макрокинетический механизм попадания неразложившегося поливинилбутирала за фронт воспламенения. Впервые разработан экспериментально – теоретический метод определения скорости горения вещества гранул и времени передачи горения от гранулы к грануле. Впервые изучено влияние добавки различного количества поливинилбутирала на фазовый состав и динамику размола продуктов синтеза в системах $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$, Ti-Cr-C с металлической связкой. Определены условия получения за одну стадию двойного карбида $(\text{Ti,Cr})\text{C}$ со связкой никрома, в котором, по данным рентгеноструктурного анализа, практически отсутствуют фазы нецелевых соединений. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии изучено влияние различных металлических связок (Ni , NiCr) и потока газа на микроструктуру гранулированных смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$, Ti-Cr-C .

Практическая значимость работы:

Разработан новый энергоэффективный метод синтеза композиционных порошков на основе карбида титана с металлической связкой из гранулированной шихты в режиме горения.

Сформулированные критерии и условия, определяющие режимы горения (конвективный, кондуктивный), представляют практическую значимость для обеспечения безопасности при масштабировании процессов синтеза композиционных порошков на основе карбида титана.

Установлено, что для гранулированной смеси 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) (масс.) при использовании в качестве связки нихрома с содержанием хрома 20% (масс.) за одну стадию получается двойной карбид (Ti,Cr)C со связкой нихрома, в котором, по данным рентгеноструктурного анализа, практически отсутствуют фазы нецелевых соединений.

Показано, что продукты синтеза гранулированных составов 70%(Ti+C)/30%(3Cr+2C) и 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) (масс.), как без связки, так и с никельсодержащей связкой, в отличие от порошковых смесей, представляют собой хрупкий спек из гранул исходного размера, который легко измельчается до порошкообразного состояния.

По данным РФА, фазовый состав продуктов горения смеси (Ti+C)-xNi не меняется при изменении содержания поливинилбутирала и никеля в смеси и представляет собой TiC и Ni.

Показано, что для смесей (Ti+C)+25%Ni (масс.) на основе титана ПТМ (170) и смеси титанов ПТМ (110) / ПТМ (170) проведение синтеза в потоке азота позволило изменить фазовый состав продуктов горения, а именно, обеспечить исчезновение фаз интерметаллидов и получение двухфазного продукта TiC+Ni.

Научные результаты, полученные в диссертационной работе, могут служить основой для разработки технологий и методов синтеза различных композиционных материалов в режиме горения.

Диссертационная работа Абзалова Н.И. «Макрокинетические закономерности синтеза композиционных материалов на основе карбида титана в режиме горения из гранулированной смеси» соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

Замечания по диссертационной работе:

1) Для оценки масштабирования процессов СВС было бы целесообразно привести данные по результатам синтеза при варьировании размеров кварцевой трубки (диаметр, высота трубки).

2) В работе, в качестве органической связки, применялся только поливинилбутираль. С чем это связано?

3) На рис. 1.7 на стр. 37 три варианта композитов обозначены: а, б и в, тогда как в подписи к рисунку: 1, 2 и 3.

4) В экспериментах по оценке измельчения синтезированных материалов при различном содержании ПВБ (глава 6), исследовали ли фазовый состав фракции < 250 мкм, т.к. возможен намол только хрупкой фракции (Ti,Cr)C.

5) В диссертационной работе не освещается влияние гранулирования на стабильность процессов горения. Как влияет процесс грануляции на устойчивость горения СВС систем?

Сделанные замечания не снижают научную и практическую значимость полученных результатов, а носят уточняющий, либо рекомендательный характер.

Заключение

Диссертация Абзалова Н. И., «Макрокинетические закономерности синтеза композиционных материалов на основе карбида титана в режиме горения из гранулированной смеси» выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Результаты исследования закладывают научные основы нового энергоэффективного метода синтеза композиционных порошков на основе карбида титана с металлической связкой из гранулированной шихты.

Диссертация написана доступным языком, автореферат полно отражает содержание диссертационной работы. По теме диссертации опубликовано 25 печатных работ, в том числе 14 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus. Результаты исследования докладывались на многочисленных конференциях.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842), а ее автор, Абзалов Наиль Илдусович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент,
доктор технических наук
по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Кичатов Борис Викторович

Кичатов

« 14 » сентября 2022 г.

Организация – место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, г. Москва

Должность: высококвалифицированный ведущий научный сотрудник лаборатории активных коллоидных систем

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53

Телефон: 8(969)086-30-14

Адрес электронной почты: b9682563@yandex.ru

Web-сайт организации: <https://www.lebedev.ru/ru>

Подпись и сведения заверяю
Ученый секретарь

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
Ученый секретарь *Колобов А.В.*
14.09.22

