



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
(ННТУ «МИСиС»)

Ленинский проспект, 4, стр.1, Москва, 119049
Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05

<http://www.misis.ru>

E-mail: kancela@misis.ru

ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749

ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям,
доктор технических наук, профессор
М. Р. Филонов



2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Абзалова Наиля Илдусовича
по теме: «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

Карбиды переходных металлов широко применяются в промышленности благодаря высокой твердости и износоустойчивости, хорошей термостойкости и теплопроводности, устойчивости к окислению и хорошей совместимости карбидных частиц со связкой. Карбид титана (TiC) часто является предпочтительной керамикой благодаря своей низкой плотности, высокой растворимости с другими карбидами, высокой температуре плавления, модулю упругости, теплопроводности, термостабильности, а также твердости, превосходящей карбид вольфрама (WC) более чем на 30%. Композиты на основе TiC превосходят аналоги на основе WC-Co по стойкости к износу и окислению, а также по режущим характеристикам, но определенно уступают по ударной вязкости. Металлокерамика на основе TiC, не содержащая вольфрама, продолжает набирать популярность как в научных исследованиях, так и в промышленном производстве. Металлокерамика на основе TiC может быть получена с использованием порошковой металлургии, горячего изостатического прессования, искрового плазменного спекания и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС выделяется 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 работе Абзалова Н.И. предлагается применение гранулированных 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 математической модели горения гранулированных смесей

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в рамках проекта 19-33-90114 Аспиранты «Исследование получения композиционных порошков на основе карбида титана с металлической связкой в режиме горения из гранулированной шихты».

Структура и общее содержание диссертации

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.

Во введении описана актуальность темы диссертации, отражены научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе представлен обзор научной литературы по теории и практике самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, рассмотрена конвективно-кондуктивная модель горения. Подробно описано гранулирование, и методы получения композиционных порошков. На основе анализа приведенных литературных данных сформулированы основные цели и задачи исследования.

Во второй главе описаны использованные в работе реагенты, излагается методика проведения экспериментов, приведено описание экспериментальной установки, методики гранулирования порошковых смесей, методик, используемых для изучения характеристик исходных веществ и продуктов синтеза, данных, регистрируемых датчиками экспериментальной установки во время проведения эксперимента.

В третьей главе представлены исследования закономерностей синтеза гранулированных смесей $(Ti+C)+25\%Ni$ (масс.) с варьированием размера частиц титана и наличия/отсутствия продува аргоном или азотом.

В четвертой главе описывается исследование влияние содержания поливинилбутираля (ПВБ) (0–2,3% (масс.)) на скорость горения и фазовый состав

гранулированной смеси $(\text{Ti}+\text{C})\text{-}x\text{Ni}$, где $x = 0, 5, 10, 15, 20$ % масс. Так же в данной главе рассматривается влияния размеров гранул на закономерности горения гранулированных смесей $90\%(\text{Ti}+\text{C})+10\%\text{Ni}$ и $80\%(\text{Ti}+\text{C})+20\%\text{Ni}$ (масс.) с содержанием связки – поливинилбутираля порядка 1 % (масс.).

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 применяли грануляцию исходных смесей. Для выяснения влияния гранулирования параллельно выполнены эксперименты для порошковых смесей.

В шестой главе исследовано влияние содержания органической связки (поливинилбутираля) 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 .

Основные научные результаты

Диссертантом впервые был обнаружен новый конвективный режим горения смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-}x\text{Ni}$ и Ti-C-Cr с никельсодержащей связкой при увеличении содержания органической связки в смеси с 1 до 2% (масс.), 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.

Экспериментально определены области реализации кондуктивного и конвективного режимов горения гранулированных смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-}x\text{Ni}$, Ti-C-Cr с никельсодержащей связкой при варьировании содержания металлической связки и ПВБ.

Предложен экспериментально-расчетный метод определения параметрической области реализации конвективного режима горения, что позволило обосновано подбирать состав шихты для стабильного и безопасного получения карбидов с металлической связкой из гранулированной шихты при масштабировании процесса.

Разработан экспериментально-теоретический метод определения скорости горения вещества гранул и времени передачи горения от гранулы к грануле, не требующий сложной измерительной техники, и проведена его верификация для смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-}x\text{Ni}$.

Показано, что скорость горения вещества гранул для смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-}x\text{Ni}$ намного выше скорости горения порошковых смесей, что указывает на сильное влияние примесного газовыделения на закономерности горения порошковых смесей. Установлено, что для синтеза композиционных порошков на основе карбида титана с никелевой связкой из гранулированной смеси $(\text{Ti}+\text{C})+25\%$ (масс.)

Ni за одну стадию необходимо использовать смеси с тем порошком титана, который обеспечивает большую скорость горения.

Показано, что для получения двойного карбида (Ti,Cr)C со связкой из нихрома и малым количеством побочных фаз за одну стадию из гранулированной смеси, нужно использовать смесь 80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) (масс.), содержащую в качестве связки 20% (масс.) NiCr (X20H80), обеспечивающую легкое измельчение до порошкообразного состояния.

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.

Впервые изучена динамика измельчения полученных продуктов синтеза из гранулированных смесей (Ti+C)-xNi, Ti-C-Cr с никельсодержащей связкой. Показано, что увеличение количества ПВБ в гранулах обеспечивает ожидаемый эффект облегчения размола.

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.

Разработаны научные основы нового энергоэффективного метода получения композиционных порошков на основе карбида титана с металлической связкой из гранулированной шихты в режиме горения, способного к масштабированию и не требующего сложного, уникального оборудования.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается их воспроизводимостью, использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, ARL X'TRA, автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus), 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

Новизна данного исследования состоит в том, что для автоволнового синтеза композиционных материалов на основе карбида титана с металлической связкой вместо порошковых использованы гранулированные смеси. Использование гранулированной шихты ведет к кардинальному изменению механизма распространения волны горения, т.к. в этом случае процесс растекания расплава ограничен размерами одной гранулы из-за изменения структуры

пористой среды, что обеспечивает высокую газопроницаемость образца как в процессе горения, так и после его завершения. Поэтому для гранулированных смесей образование и формирование конечного продукта протекает иначе, чем для порошковых смесей того же состава.

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 Ni и спутного потока газа на фазовый состав продуктов синтеза в системе $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$. Определены закономерности горения гранулированных смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$, Ti-Cr-C при варьировании добавки поливинилбутираля. Определены области реализации нового конвективного режима горения гранулированных смесей. Автором предложен макрокинетический механизм попадания неразложившегося поливинилбутираля за фронт воспламенения. Изучено влияние добавки различного количества поливинилбутираля 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 двойного карбида $(\text{Ti,Cr})\text{C}$ со связкой нихрома, в котором отсутствуют фазы нецелевых соединений. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии изучено влияние связок Ni , NiCr и потока газа на микроструктуру гранулированных смесей $(\text{Ti}+\text{C})\text{-xNi}$, Ti-Cr-C . Предложен экспериментально – теоретический метод определения скорости горения гранул и времени передачи горения от гранулы к грануле.

Практическая значимость работы

Разработан новый энергоэффективный метод синтеза композиционных порошков на основе карбида титана с металлической связкой из гранулированной шихты в режиме горения. Сформулированы критерии и условия, определяющие режимы горения (конвективный, кондуктивный), которые представляют практическую значимость для обеспечения безопасности производства при масштабировании процессов синтеза композиционных порошков на основе карбида титана. Установлено, что для гранулированной смеси $80\%(\text{Ti}+\text{C})/20\%(3\text{Cr}+2\text{C})$ при использовании в качестве связки нихрома с содержанием хрома 20% (масс.) за одну стадию получается двойной карбид $(\text{Ti,Cr})\text{C}$ со связкой нихрома при отсутствии нецелевых соединений. Показано, что продукты синтеза гранулированных смесей представляют собой хрупкий спек, который легко измельчается до порошкообразного состояния.

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

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

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»:

– формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассматриваются вопросы макрокинетики физико-химических превращений в гранулированных конденсированных системах, особенности механизмов экзотермических реакций и материалообразующее применение процесса горения, основанного на использовании гранулированных шихт вместо порошковых, представляющие ценность для создания научных основ синтеза композиционных порошков в режиме горения.

– областям исследования паспорта специальности, в частности,

пункт 1 «...механизмы химического превращения ...»;

пункт 2 «...поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях...»;

пункт 7 «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения ...макрокинетика процессов горения ...»;

пункт 8 «...процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения».

Замечания по диссертации

1) В работе приведены методики измерения газопроницаемости порошков и гранул. Однако в тексте диссертации соответствующие результаты измерений отсутствуют.

2) В главе 5 упоминается опытно-промышленный СВС-реактор и рассматриваются различия в составе продуктов, полученных в этом реакторе и на лабораторной установке. Однако не даны разъяснения - проводил ли диссертант эксперименты на этом реакторе или данные взяты из литературы?

3) На Рис. 1.7 (стр. 37) составы композитов обозначены - а, б, в, тогда как в подрисуночной подписи – 1, 2, 3.

Заключение

Диссертация Абзалова Н.И. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном и методическом уровне, а указанные замечания не снижают ее ценности и значимости. Выводы по результатам работы обоснованы и аргументированы, автореферат полностью отражает содержание диссертации. Материалы диссертационной работы опубликованы в виде 14 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и доложены на 10 международных конференциях.

Диссертационная работа Абзалова Н.И. является научно-квалификационной работой и содержит новые научные знания. По объему и оригинальности полученных результатов, научной и практической значимости выводов, целям и задачам диссертация соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к

кандидатским диссертациям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года, а ее автор, Абзалов Наиль Илдусович, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горения и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя на заседании кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (протокол № 1 от «01» сентября 2022 г.).

Заведующий кафедрой ПМиФП,
доктор технических наук, профессор



Е.А. Левашов

Старший преподаватель,
ученый секретарь кафедры ПМиФП,
научный сотрудник,
кандидат технических наук



М.Я. Бычкова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, стр.1
Тел.: 7 (495) 638-45-00, Факс: 7 (499) 236-52-98, E-mail: bychkova@shs.misis.ru



Подпись: Левашова Е.А.; Бычковой М.Я.

руководителя
начальника _____ Кузнецова А.Е.
отдела кадров МИСиС
« 16 » 09 2022 г.