

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Щербакова Андрея Владимировича

**«Макрокинетика электротеплового взрыва в системах Ti–C и Ta–C
в условиях квазиизостатического сжатия»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Актуальность избранной темы и выполненной работы

Карбиды титана и тантала обладают рекордно высокими значениями температур плавления и прочности, имеют перспективы и уже находят широкое применение в аэрокосмической, ядерной, металлообрабатывающей технике, турбиностроении и в других отраслях. Для их получения используются методы порошковой металлургии спекания, горячего прессования и электроспекания химически инертных компонентов, недостатками которых являются применение сложного дорогостоящего оборудования, длительность процесса и большие энергетические затраты. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых эффективных методов получения карбидов титана и тантала, а также материалов на их основе, среди которых несомненный интерес представляет простой энергосберегающий метод электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением, в котором в одной стадии осуществляется экзотермический синтез и консолидация целевого продукта. Первые работы по ЭТВ были посвящены исследованиям процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и задачам управления скоростью, температурой, полнотой превращения в экзотермических реакциях получения карбидов, боридов, оксидов, интерметаллидов и композитов. Однако задача получения плотных тугоплавких материалов методом ЭТВ в них не рассматривалась. К достоинствам метода ЭТВ под давлением относятся возможность управления тепловым режимом для полноты превращения реагентов и степенью консолидации продукта, отсутствие промежуточных стадий печного синтеза тугоплавких соединений и длительного размола для получения их высокодисперсных порошков, необходимых для спекания изделий, что приводит к

высокой чистоте целевого продукта, высокой производительности и низким энергетическим затратам.

В связи с изложенным актуальность диссертационной работы Щербакова А.В., посвященной теоретическому и экспериментальному исследованию режимов и макрокинетических закономерностей электротеплового взрыва в системах титан–углерод и тантал–углерод в условиях квазиизостатического сжатия, а также синтеза плотных тугоплавких керамических материалов из карбидов титана и тантала (TiC и TaC), не вызывает сомнения.

Содержание диссертационной работы

Диссертация Щербакова А.В. состоит из введения, пяти глав, общих выводов по работе, списка использованных источников из 227 наименований, приложения с титульным листом зарегистрированного в ИСМАН Ноу-Хау. Объем диссертации составляет 163 страницы.

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлены научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы основные защищаемые положения.

Глава 1 содержит литературный обзор публикаций, соответствующих теме диссертации. Достаточно подробно изложены классическая теория теплового взрыва и ее детализация в последующих публикациях. Описаны направления развития и области применения теории теплового взрыва. Подчеркивается перспективность материалообразующего применения процесса теплового взрыва как метода синтеза материалов, представляющих практическую ценность. Но для точного управления температурой, давлением, скоростью, полнотой процессов горения и взрыва, составом, строением, структурой и, в конечном счете, свойствами образующихся продуктов нужно знать детальный механизм химических и физико-химических превращений в каждой конкретной системе. Изучение кинетических закономерностей протекания реакций с привлечением термодинамических аспектов при исследовании и разработке новых материалов позволяет создать основы различных современных технологий и нанотехнологий. В связи с этим далее рассматривается макрокинетика экзотермических реакций в гетерогенных

конденсированных системах. Подробно описывается метод электротеплового взрыва (ЭТВ) при нагреве реакционноспособного образца прямым пропусканием электрического тока и регистрации температуры образца при этом. Основным достоинством ЭТВ как метода исследования химической кинетики является возможность осуществления режима равномерного по объему образца протекания реакции при высоких темпах нагрева ($10^2 \div 10^5$ К/с), в результате чего появляется возможность определения параметров взаимодействия по экспериментальным термограммам. На основе анализа литературы сделаны выводы о возможности использования электротеплового взрыва для исследования макрокинетики экзотермического взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах и синтеза тугоплавких соединений таких как карбид титана и карбид тантала, которые обладают высокими значениями температуры плавления и твердости, а также являются перспективными материалами для создания изделий с высоким ресурсом работы в условиях эрозионного и коррозионного износа.

Глава 2 посвящена разработке математической модели процесса электротеплового взрыва реакционной системы в электропроводной и диэлектрической средах. Целью теоретического исследования является анализ формирования пространственно-временных температурных и концентрационных профилей, а также режимов ЭТВ в зависимости от мощности электрического нагрева и соотношения удельных электросопротивлений реакционного образца и окружающей среды. По зависимостям температуры и глубины превращения от времени наглядно показан переход от спокойного протекания реакции к тепловому взрыву при изменении электрической мощности. На начальной стадии идет инертный нагрев и глубина превращения близка к нулю. С увеличением температуры включается химический источник тепла, и глубина превращения начинает расти тем быстрее, чем больше электрическая мощность. В подкритическом режиме превращение идет медленно, а температура близка к температуре стационарного инертного нагрева. При дальнейшем увеличении электрической мощности возникает тепловой взрыв и на температурных кривых появляется максимум, связанный с разогревом относительно профиля температур инертного нагрева. Если электропроводность реакционной смеси больше или равна электропроводности инертной среды, то максимальная температура инертного

нагрева находится на оси реакционного образца и при тепловом взрыве всегда реализуется режим воспламенения на оси. Сюда относится и случай, когда реакционный образец окружен диэлектрической средой. Если же электропроводность реакционной смеси меньше электропроводности инертной среды, то максимум температуры инертного нагрева находится в окружающей инертной среде, с увеличением электрической мощности зона реакции смещается от оси к поверхности образца и происходит переход от режима воспламенения к режиму зажигания реакционного образца. При больших значениях электрической мощности, когда реакционный образец окружен диэлектрической инертной средой, реализуется режим, близкий к адиабатическому. Последний результат имеет большое практическое значение, так как позволяет выделить вклад тепла от химической реакции и определить кинетические параметры взаимодействия.

Глава 3 представляет собой методическую часть работы, в которой описана экспериментальная методика ЭТВ в гетерогенных конденсированных системах в условиях квазиизостатического сжатия, включающая регистрацию тепловых и электрических параметров. Сжатие использовали для уменьшения электрического сопротивления смеси и консолидации продукта реакции, а ЭТВ проводили двумя способами - в электропроводной и диэлектрической порошковых средах. Первый способ позволяет проводить тепловой взрыв как электропроводных, так и неэлектропроводных реакционных смесей, а второй – только электропроводных реакционных смесей. При включении источника электрического напряжения промышленной частоты осуществлялся нагрев джоулевым теплом под давлением, причем внешняя нагрузка и действующее значение электрического напряжения поддерживались постоянными. Проводилась регистрация тепловых и электрических параметров процесса ЭТВ, позволяющая определять параметры экзотермического взаимодействия в гетерогенной конденсированной смеси. Реакционные образцы представляли собой шихтовые заготовки цилиндрической формы диаметром 12 мм и высотой 17 мм, спрессованные давлением $P=130$ МПа из стехиометрической смеси порошков металла и неметалла до относительной плотности 0,55. В экспериментах использовали смеси титана с сажей, титана с графитом и тантала с сажей. После проведения экспериментов исследовали фазовый состав, микроструктуру и физико-механические характеристики продуктов

электротеплового взрыва. Все использованные методики позволяют детально и достоверно изучить как процесс ЭТВ, так и структуру и свойства его продуктов.

Глава 4 содержит результаты экспериментального исследования макрокинетики ЭТВ в системе титан–углерод в условиях квазиизостатического сжатия и свойств синтезированного карбида титана. Показано, что в электропроводной среде из порошка карбида титана на начальной стадии нагрева температура образца увеличивается с меньшей скоростью, чем температура электропроводной среды, из-за различия электропроводностей смеси титана и сажи и порошка карбида титана. При дальнейшем нагреве температура образца начинает увеличиваться с большей скоростью, чем температура электропроводной среды, что связано с выделением тепла при химической реакции титана с углеродом. При давлении 24 МПа в зависимости от приложенного электрического напряжения реализуются три режима экзотермического взаимодействия: при 4 В – подкритический, при 5 и 6 В – воспламенение на оси, при 9 В – зажигание на поверхности образца. Показано, что с увеличением давления температура воспламенения увеличивается, а максимальная температура ЭТВ уменьшается. В диэлектрической среде при давлении 48 МПа увеличение электрического напряжения от 5 до 11 В приводит к уменьшению времени предвзрывного нагрева от 6,1 до 1,2 с, уменьшению температуры воспламенения от 1100 К до 540 К и увеличению максимальной температуры от 2560 К до 3150 К. В случае смеси титана и графита в диэлектрической среде при давлении 48 МПа увеличение электрического напряжения от 6 до 10 В приводит к уменьшению времени предвзрывного нагрева от 7 до 1 с, уменьшению температуры воспламенения от 1940 К до 1660 К и увеличению максимальной температуры от 2500 К до 2700 К. Изучена макрокинетика тепловыделения при ЭТВ в системе титан–углерод, определены скорости нагрева и объемные мощности тепловыделения при экзотермическом взаимодействии в смесях титан-сажа и титан-графит при давлении 48 МПа. Изучено формирование фазового состава и микроструктуры продукта ЭТВ в смесях титан-сажа и титан-графит в условиях квазиизостатического сжатия. Электротепловым взрывом смеси титана и сажи при давлении 96 МПа и напряжении 11 В синтезирован плотный материал из стехиометрического карбида титана с

размером зерна $20\div 50$ мкм, плотностью $\rho=4,9$ г/см³ и микротвердостью $HV=28\pm 3$ ГПа.

Глава 5 содержит результаты экспериментального исследования макрокинетики ЭТВ в системе тантал-сажа в условиях квазиизостатического сжатия в диэлектрической среде и свойств синтезированного карбида тантала. Показано, что на стадии предвзрывного нагрева происходит взаимодействие по твердофазному механизму с образованием нестехиометрического карбида тантала, а при тепловом взрыве происходит превращение реагентов в стехиометрический карбид тантала. Электротепловым взрывом смеси тантала и сажи при давлении 96 МПа и напряжении 11 В синтезирован плотный материал из стехиометрического карбида тантала с размером зерна $20\div 50$ мкм, плотностью $\rho=14,0$ г/см³ и микротвердостью $HV=16\pm 2$ ГПа.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне, обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов подтверждается большим объёмом полученных экспериментальных данных, применением современного аналитического оборудования для исследования параметров процесса синтеза, микроструктурного анализа, а также сопоставлением экспериментальных результатов с теоретическим, а также с существующими литературными данными. Предложенные экспериментальные методики и проведенные исследования в полной мере подтверждают обоснованность выводов по данной работе.

Основные результаты диссертационной работы в достаточной степени апробированы, неоднократно докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях. По теме диссертации опубликовано 35 печатных работ, в том числе 9 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 26 тезисов в сборниках трудов на конференциях, зарегистрировано 1 Ноу-Хау на одностадийный способ синтеза плотных тугоплавких керамических материалов из TiC и TaC электротепловым взрывом в условиях квазиизостатического сжатия.

Научная новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации

Разработана математическая модель электротеплового взрыва реакционного образца, помещенного в электропроводную или диэлектрическую среду. Предложены методики исследования макрокинетики электротеплового взрыва реакционного образца, помещенного в электропроводную или диэлектрическую порошковую среду, в условиях квазиизостатического сжатия с измерением тепловых и электрических параметров. Установлено, что в условиях ЭТВ взаимодействие в смесях титан-сажа и тантал-сажа начинается при температурах существенно меньших температур плавления реагентов, что свидетельствует о твердофазном механизме взаимодействия. На стадии предвзрывного нагрева на частицах титана формируется слой карбида титана толщиной 1 мкм, а в смеси тантал-сажа на частицах сажи формируется слой карбида тантала толщиной 10 нм, что указывает на газотранспортный массоперенос тантала. Экспериментально изучена макрокинетика тепловыделения при ЭТВ, определены скорости нагрева и объемные мощности тепловыделения при экзотермическом взаимодействии в смесях титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа в условиях квазиизостатического сжатия. Экспериментально доказана возможность синтеза плотных материалов в системах титан–углерод и тантал–углерод методом ЭТВ под давлением в электропроводной и диэлектрической средах. Оптимальным способом является прямой нагрев исходного образца электрическим током.

Научная и практическая значимость

Полученные результаты расширяют представления о природе процессов, происходящих при электротепловом взрыве под давлением при СВС карбидов титана и тантала. Регистрация тепловых и электрических параметров процесса ЭТВ позволила определять параметры экзотермического взаимодействия в гетерогенной конденсированной смеси. Установлено, что низкие температуры воспламенения связаны с интенсификацией диффузионных процессов при протекании электрического тока большой плотности в условиях давления. Показано, что с уменьшением электрического напряжения время предвзрывного нагрева и

температура воспламенения увеличиваются, а максимальная температура ЭТВ уменьшается, что связано с образованием продукта на стадии предвзрывного нагрева, который меняет тепло- и электрофизические характеристики реакционной смеси. Изучен механизм формирования состава и структуры продуктов взаимодействия в смесях титан-сажа и тантал-сажа как на стадии предвзрывного нагрева ЭТВ, так и при дальнейшем протекании процесса в условиях квазиизостатического сжатия. Получены образцы стехиометрических карбида титана и карбида тантала с минимальными остаточными пористостями 1 % и 3 %. Таким образом, установлено, что ЭТВ под давлением является эффективным одностадийным способом синтеза плотных тугоплавких керамических материалов.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о существенном научном вкладе данного диссертационного исследования в развитие области применения процессов горения для получения высокотемпературных материалов на основе карбидов титана и тантала, и исследования свойств этих материалов. Практическая значимость работы определяется тем, что созданы научные основы синтеза плотных тугоплавких керамических материалов из TiC и TaC методом электротеплового взрыва в гетерогенных конденсированных системах под давлением. В депозитарии «ИСМАН» зарегистрировано Ноу-Хау № НХ 2-2021 от 05.07.2021 «Одностадийный способ синтеза плотных тугоплавких керамических материалов из TiC и TaC электротепловым взрывом в условиях квазиизостатического сжатия».

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности, по которой она защищается

Диссертационная работа Щербакова А.В. «Макрокинетика электротеплового взрыва в системах $Ti-C$ и $Ta-C$ в условиях квазиизостатического сжатия» соответствует паспорту научной специальности 01.04.17 (1.3.17) – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Диссертация соответствует формуле паспорта научной специальности в части: «... теоретических и экспериментальных исследований быстропротекающих химических и физико-химических превращений веществ и систем в процессах термического разложения, горения, взрыва, детонации», а также областям исследования, указанным в следующих пунктах паспорта научной специальности:

7. Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения, детонации, взрывных и ударных волн; связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого превращения; термодинамика, термохимия и макрокинетика процессов горения и взрывчатого превращения;

8. Процессы аналоги горения, детонации и взрыва; взаимодействие волн горения и взрывчатого превращения со средой, объектами и веществами; явления, порождаемые горением и взрывчатым превращением; процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для производства энергии, работы, получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения.

Замечания по диссертационной работе

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований, к диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. В главе 1 «Литературный обзор» трудно согласиться с утверждением на стр. 44 диссертации: «Система титан–углерод является безгазовой...», тем более что далее на стр. 63 написано: «В ходе СВС карбида титана были изучены выделяющиеся газы из смеси титана и углерода [188].» На стр. 56 газовыделение не привлекается для объяснения влияния предварительной термической обработки образцов на значительное увеличение мощности тепловыделения на стадии теплового взрыва и снижению энергии активации, что объясняется диссертантом только спеканием компонентов смеси и увеличением реакционной поверхности.

2. В конце главы 1 нет выводов по занимающему большой объем (около 20 страниц) литературного обзора п. 1 «Тепловой взрыв» и не сформулированы вытекающие из литературного обзора цель и задачи диссертационного исследования.

3. В главе 3 при описании экспериментальной методики электротеплового взрыва на стр. 87 отмечается: «Внутренняя футеровка пресс-формы толщиной 3 мм выполнена из корунда (оксид алюминия Al_2O_3), что обусловлено его высокими диэлектрическими и физико-механическими характеристиками, которые

сохраняются при высоких температурах», но не приводятся конкретные значения этих характеристик и размеры частиц порошка корунда.

4. В главе 4 в п. 4.1 на стр. 104 при описании режимов электротеплового взрыва смеси титан-сажа в электропроводной среде представлена зависимость плотности образцов после ЭТВ от давления, которая достигает максимума при давлении $P=60$ МПа при изменении давления от 8 до 96 МПа. Однако дальше в п. 4.2 при исследовании режимов электротеплового взрыва смеси титан-сажа в диэлектрической среде используются только давления 48 и 96 МПа, но не используется давление 60 МПа, при котором в п. 4.1 была максимальная плотность. А в п. 4.3 для смеси титан-графит используется только давление 48 МПа, при котором наблюдается неполное превращение реагентов, и почему-то не используются давления 60 и 96 МПа?

5. В тексте диссертации встречаются опечатки. На стр. 102 указано давление $P=24$ Мпа, а должно быть $P=24$ МПа. В списке литературы в публикации 128 приводится слово «высокотемпераурного», в публикации 168 первым автором указан В.П. Радченко, а должен быть А.Ф. Федотов, в публикации 169 приводится слово «нанокристаллических» через дефис, а должно быть «нанокристаллических» слитно.

Заключение

Однако в целом указанные замечания не могут снизить заметно ценность и значимость диссертационной работы Щербакова А.В. Она является законченным исследованием, выполнена на высоком научном уровне, содержит новые важные теоретические и экспериментальные данные, выводы по результатам работы обоснованы, автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Щербакова А.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи установления макрокинетических закономерностей электротеплового взрыва в условиях квазиизостатического сжатия и применения его для получения плотных тугоплавких керамических материалов из карбидов титана и тантала, имеющей важное значение для развития химической физики, в том числе физики горения и взрыва, по направлению применения процессов горения для получения керамических материалов. По объёму полученных результатов и научной значимости диссертация

соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней» ВАК Российской Федерации (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Щербаков Андрей Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент,
зав. кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия,
наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет», доктор физико-математических
наук (01.04.17 – Химическая физика, в том числе физика
горения и взрыва), профессор



Амосов
Александр Петрович

Тел. (846) 242-28-89. E-mail: egundor@yandex.ru.

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус.

03 марта 2022 г.

Подпись А.П. Амосова удостоверено
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамТехУ»
доктор технических наук



Ю.А. Малиновская